N° d'ordre : 200

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

**ALAIN WOLFF**
Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

---

## 1re THÈSE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES ARGILES: REACTION DE LA SILICE EN SOLUTION AVEC LES CATIONS $Al^{3+}$, $In^{3+}$, $Ni^{2+}$ et $Cu^{2+}$.**

## 2me THÈSE

**PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE**

---

Soutenues le 20 Juin 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. WEY . . . . . Président

J. LUCAS . . . . . } Examinateurs
B. SIFFERT . . . . . }

N° d'ordre : 205

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

**ALAIN WOLFF**

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

---

## Ire THÈSE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DES ARGILES: REACTION DE LA SILICE EN SOLUTION AVEC LES CATIONS $Al^{3+}$, $In^{3+}$, $Ni^{2+}$ et $Cu^{2+}$.**

## 2me THÈSE

**PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE**

---

Soutenues le 20 Juin 1967 devant la Commission d'Examen

MM. R. WEY . . . . . Président

J. LUCAS . . . . . } Examinateurs

B. SIFFERT . . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. DANJON, A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHREMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences Honoraire :R. WEIL.

Professeurs :

| | | |
|---|---|---|
| H.J. MARESQUELLE ..... | T. | Biologie végétale |
| A. ROUSSEL ..... | T. | Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions |
| H. FORESTIER..... | T. | Chimie générale |
| J. ROTHE ..... | T. | Physique du Globe |
| P. LACROUTE ..... | T. | Astronomie |
| J.H. VIVIEN ..... | T. | Zoologie et Embryologie expérimentale |
| A. MAILLARD ..... | T. | Physicochimie du Pétrole |
| S. GORODETZKY ..... | T. | Physique générale et Physique nucléaire |
| L. SACKMANN ..... | T. | Mécanique des Fluides |
| J. BYE ..... | T. | Chimie Physique |
| R. LOMBARD ..... | T. | Chimie organique |
| Mle M. PEREY ..... | T. | Chimie nucléaire |
| S. GOLDSZTAUB ..... | T. | Minéralogie et Pétrographie |
| P. JOLY ..... | T. | Biologie Générale |
| H. BENOIT ..... | T. | Physicochimie macromoléculaire |
| P. CUER ..... | T. | Physique générale et Physique corpusculaire |
| G. MILLOT ..... | T. | Géologie et Paléontologie |
| R. LECOLAZET ..... | T.T.P. | Physique du Globe |
| H. SAUCIER ..... | T.T.P. | Minéralogie |
| R. ROHMER ..... | T. | Chimie minérale |
| Mle A. GAGNIEU ..... | T.T.P. | Botanique |
| S. NIKITINE ..... | T. | Physique générale |
| F. STUTINSKY ..... | T. | Physiologie générale |
| B. WURTZ ..... | T.T.P. | Chimie biologique |
| J. BRENET ..... | T. | Electrochimie |
| G. OURISSON ..... | T.T.P. | Chimie |
| A. COCHE ..... | T.T.P. | Physique nucléaire |
| R. CERF ..... | T. | Physique générale |
| J. FRENKEL ..... | T.T.P. | Mathématiques |
| P. TAGLANG ..... | T. | Physique |
| J.P. LONCHAMP ..... | T.T.P. | Physique |
| A. DELUZARCHE ..... | T.T.P. | Chimie |
| J.B. DONNET ..... | T.T.P. | Chimie Physique |
| R. ARMBRUSTER ..... | T.T.P. | Physique |
| A. ROCHE ..... | T.T.P. | Physique du Globe |

| | | |
|---|---|---|
| L. HIRTH | T. | Microbiologie |
| A. SIGOT | P.S.C. | Zoologie |
| J. COGNE | T.T.P. | Géologie |
| A. FUCHS | T. | Mécanique rationnelle |
| A. GALLMANN | T.T.P. | Physique |
| P. MIALHE | T.T.P. | Physiologie animale |
| J.P. EBEL | T. | Chimie biologique |
| J. PARROD | T.T.P. | Chimie |
| R. WEY | T.T.P. | Chimie |
| Mme D. MAGNAC | T.T.P. | Physique |
| M. DAUNE | P.S.C. | Physique |
| J.P. ADLOFF | T.T.P. | Chimie nucléaire |
| D. BERNARD | T.T.P. | Méthodes mathématiques de la physique |
| M. ZISMAN | T.T.P. | Mathématiques |
| E. DANIEL | T. | Physique expérimentale |
| P. CHEVALLIER | P.S.C. | Physique |
| J. GREMILLARD | T.T.P. | Mathématiques |
| P. CARTIER | T. | Mathématiques M.P.C. |
| G. REEB | T. | Topologie |
| F. NORGUET | T. | Analyse supérieure |
| R. CHAUVIN | T. | Psychophysiologie |
| J. WUCHER | P.S.C. | Physique |
| Mme M. BRINI | P.S.C. | Chimie |
| G. PERNY | P.S.C. | Physique |
| R. BARO | P.S.C. | Physique |
| H. DURANTON | P.S.C. | Botanique |
| R. WEISS | T.T.P. | Chimie |
| P. FEDERLIN | T.T.P. | Chimie |
| J. LERAY | P.S.C. | Physique |
| J.P. SCHWING | P.S.C. | Chimie |
| M. SIESKIND | P.S.C. | Physique |
| G. MONSONEGO | P.S.C. | Physique mathématique |
| P. GABRIEL | T.T.P. | Mathématiques |
| C. WIPPLER | T. | Physicochimie des Hauts Polymères Industriels |
| P.A. MEYER | T.T.P. | Mathématiques |
| G. WEILL | P.S.C. | Physique |
| J.M. BLOCH | T. | Chimie |
| A. CLAUSS | P.S.C. | Chimie |
| R. OMNES | P.S.C. | Physique théorique |
| E. FOLLENIUS | P.S.C. | Zoologie |
| J. LUCAS | P.S.C. | Géologie |

Professeurs associés :

| | |
|---|---|
| S.R. DE GROOT | Physique nucléaire |
| K. VESELY | Physicochimie macromoléculaire |

Maîtres de Conférences :

| | |
|---|---|
| H. DANAN | Physique |
| Mme WINTER Chr. | Physique |
| J.P. EBERHART | Minéralogie |
| Mme D. CAGNIANT | Chimie |
| X. FERNIQUE | Mathématiques |
| J. STREITH | Chimie |
| J. WEIL | Chimie biologique |
| F. GAUTIER | Physique propédeutique |

G. SUTTER ..... Physique électronique
D. FOATA ..... Mathématiques
J.L. VERDIER ..... Mathématiques
J.M. LEHN ..... Chimie
Cl. ROBERT ..... Physique

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques
R.A. MASSY WESTROPP ..... Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A MES AMIS

Modeste témoignage de gratitude pour leur soutien et les marques de sympathie qu'ils n'ont cessé de m'exprimer.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur R. W E Y

en hommage respectueux.

Cette thèse a été effectuée dans les laboratoires de Chimie Minérale et Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse dirigés par Monsieur le Professeur R. WEY.
Je le prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude pour son accueil, l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, ses conseils toujours éclairés et les moyens techniques qu'il a mis à ma disposition.

Ma reconnaissance s'adresse également à la délégation générale à la recherche scientifique et technique dont l'aide matérielle a rendu possible cette étude.

Ce travail a été dirigé par Monsieur B. SIFFERT, chargé de recherches au C.N.R.S. Il a guidé mes premiers pas dans un domaine qui m'était inconnu, sa grande expérience et ses conseils m'ont toujours été très précieux. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie tous les services de l'Ecole Supérieure de Chimie, du Collège Universitaire et Scientifique de Mulhouse et particulièrement ceux de Messieurs les Professeurs J.B. DONNET, J.P. FLEURY et P. TAGLANG pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'apporter.

Ma reconnaissance s'adresse à tous mes collègues pour les services qu'ils m'ont rendu et en particulier Melle Graebert, Melle Meyer et Mr. Grundler pour leur collaboration technique.

Que Messieurs R. WEY et J. LUCAS, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, B. SIFFERT chargé de recherches au C.N.R.S. qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

# INTRODUCTION

Connues et utilisées depuis l'antiquité, les argiles n'ont pu être étudiées qu'après l'essor des techniques modernes d'analyse. J.Orcel, en 1927, développe les méthodes thermiques; Ch.Mauguin (1928, 1930) puis L.Pauling (1930) utilisent la diffraction des rayons X pour étudier leur structure. De nos jours de nombreuses argiles sont connues et plusieurs classifications ont été proposées. Diverses équipes de chercheurs travaillent à leur identification et les travaux de synthèse au laboratoire connaissent un développement important.

Nous rappellerons brièvement la structure des argiles et leur classification, puis nous examinerons les travaux de synthèse déjà réalisés, avant d'exposer nos propres résultats.

## I) CLASSIFICATION DES ARGILES

Une définition du concept d'argile a été donnée par Caillère et Hénin dans leur ouvrage "La Minéralogie des argiles":

"L'état argileux est caractérisé par la présence de minéraux extrêmement divisés de forme aplatie et présentant, de ce fait, des propriétés plastiques et des propriétés absorbantes vis-à-vis d'un certain nombre de liquides, dont l'eau, vis-à-vis de cations et d'un certain nombre d'anions".

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés à texture phylliteuse ou fibreuse. Ils sont stables dans les conditions de l'hydrosphère et conservent leur état de division sans évoluer notablement.

La structure de ces silicates hydratés dépend essentiellement de la disposition relative des anions oxygène($O^{2-}$) et hydroxyles ($OH^-$) dont la taille, grande par rapport à celle des cations, impose la structure. Les cations ($Si^{4+}$,

$Mg^{++}$, $Al^{3+}$, $Fe^{++}$, $Ni^{++}$), beaucoup plus petits, se logent dans les cavités, ou lacunes, du squelette ($O^{2-}$ et $OH^{-}$).

L'édifice cristallin élémentaire des phyllites est un feuillet constitué par la superposition soit d'une couche d'octaèdres et d'une couche de tétraèdres, soit d'une couche d'octaèdres et de deux couches de tétraèdres.

Les sommets sont occupés, dans le cas des octaèdres, par des ions $O^{2-}$ et $OH^{-}$ et dans celui des tétraèdres par des $O^{2-}$ (figures 1, 2 et 3). La mise en commun des ions $O^{2-}$ entre les différentes couches assure la cohésion du feuillet. Les centres des octaèdres sont occupés par des ions $Mg^{++}$, $Al^{3+}$, $Ni^{++}$ et ceux des tétraèdres par $Si^{4+}$ ou $Al^{3+}$. Les divers minéraux argileux à même feuillet se différencient entre eux par la substitution des cations dans les lacunes octaédriques et tétraédriques (Exemple: Talc et pyrophyllite). L'empilement parallèle de ces feuillets élémentaires forme le cristal.

A) Les argiles phylliteuses:

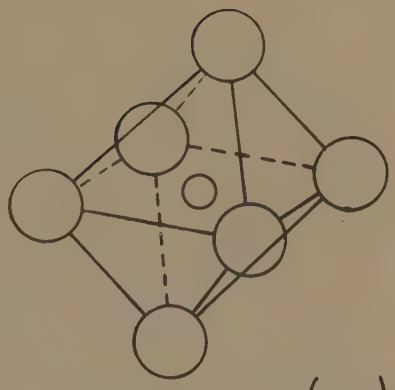
Ce sont de loin les plus abondantes. On les classe selon la nature de leur feuillet élémentaire.

1) Les phyllites T.O. (7Å)

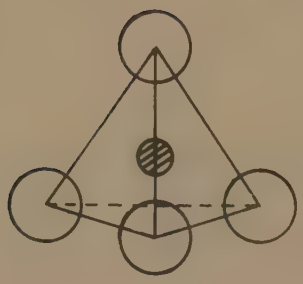
Le feuillet élémentaire de cette famille de minéraux est composé d'une couche de lacunes tétraédriques et d'une seule couche de lacunes octaédriques (fig.4). L'équidistance entre deux feuillets permet de définir une périodicité le long de la normale au feuillet; elle vaut 7Å. La kaolinite et l'antigorite appartiennent à cette famille.

2) Les phyllites T.O.T. (10Å)

Pour cette famille, le feuillet se compose d'une couche de lacunes octaédriques entourée de deux couches de lacunes tétraédriques (fig.5); la périodicité étant de 10Å. De nombreux minéraux appartiennent à cette famille; citons le talc,

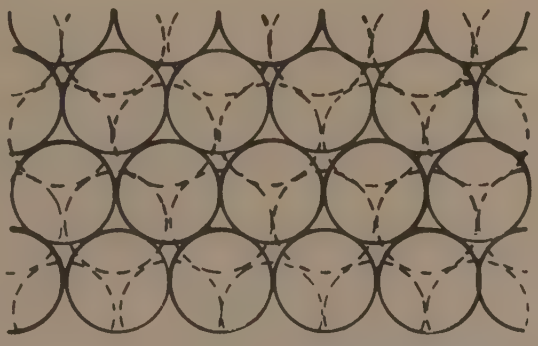


Octaèdre $Al(OH)_6$



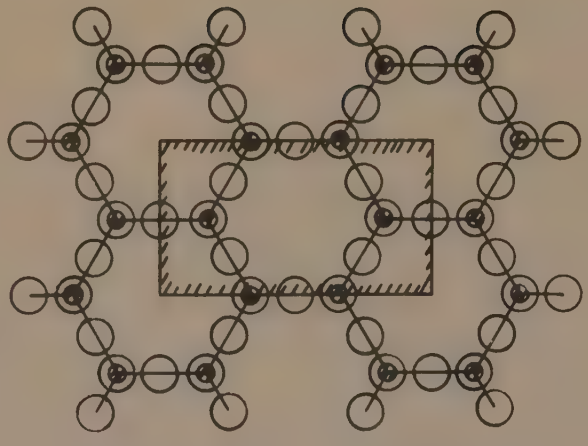
Tétraèdre $SiO_4$

Figure 1



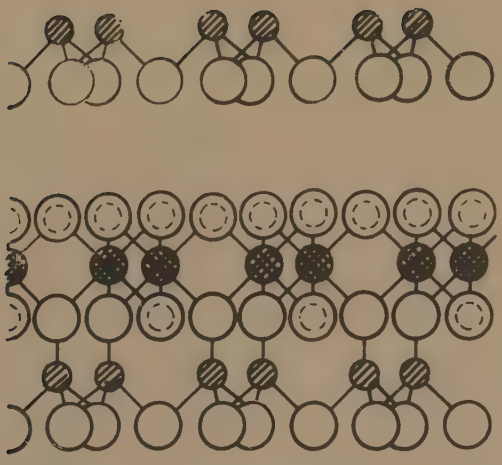
Couche plane octaédrique
projection plane

Figure 2



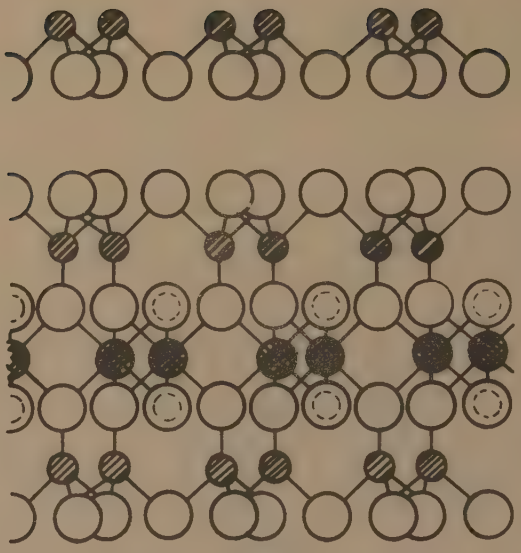
Couche plane tétraédrique
projection plane

Figure 3



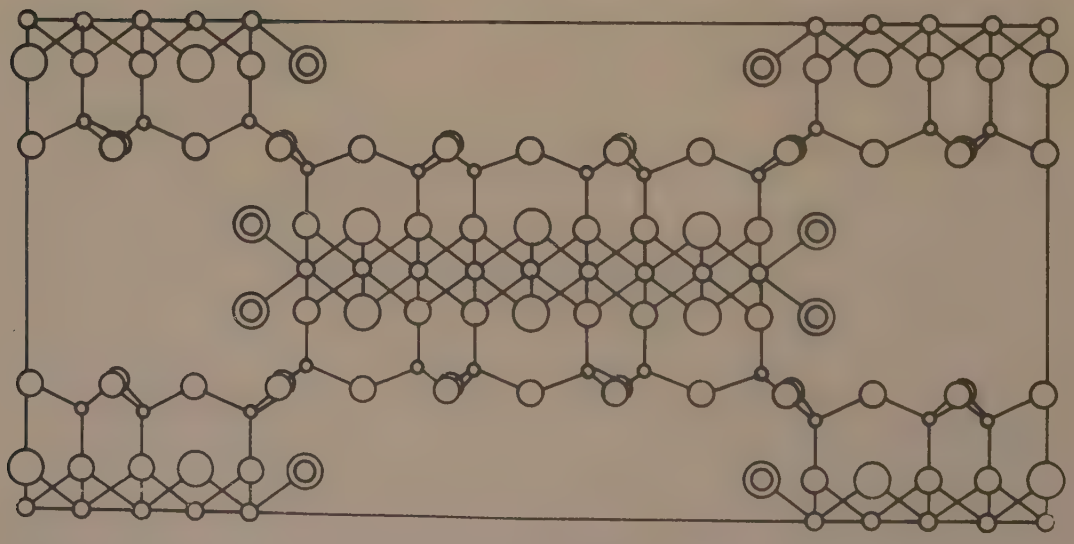
Feuillet élémentaire
tétraèdre - octaèdre

Figure 4



Feuillet élémentaire
tétraèdre - octaèdre - tétraèdre

Figure 5



Projection d une unité de cellule de sépiolite
sur le plan (001)

Figure 6

les micas, les vermiculites et les montmorillonites.

3) Les phyllites T.O.T.O. (14 Å)

Leur feuillet se compose de l'association d'un feuillet T.O.T. et d'une couche octaédrique supplémentaire non liée du type brucite ($Mg_6 (OH)_{12}$); elle neutralise les charges portées par le feuillet T.O.T. Exemple: les chlorites.

B) LES ARGILES FIBREUSES

Leur motif élémentaire est toujours un feuillet T.O.T., mais la croissance de ce feuillet s'effectue dans une direction privilégiée, conférant ainsi à ces minéraux un faciès de rubans ou de lattes. Macroscopiquement ces minéraux sont fibreux; microscopiquement on observe une structure dite "en briques creuses" (figure 6) dont les cavités sont remplies par des molécules d'eau zéolitique. On classe dans cette famille la sépiolite et l'attapulgite.

II) LA SYNTHESE DES ARGILES

Les méthodes employées sont fort nombreuses, une subdivision très générale peut être obtenue en considérant, d'une part, les travaux sous pression de vapeur d'eau et, d'autre part, ceux effectués dans les conditions de l'hydrosphère.

A) Par voie hydrothermale:

Le rôle des facteurs pression et température est fondamental puisque cette méthode permet la synthèse de toutes les argiles, abstraction faite des argiles fibreuses (sépiolite et attapulgite). Elles prennent naissance par simple chauffage de gels mixtes aux environs de 300° C sous les pressions de vapeur d'eau correspondantes (Noll 1930, 1932, 1935, 1936; Roy 1951, 1953; Norton 1939, 1940; Ewell et Insley 1935).

B) Sous pression ordinaire et faible température ($25^{\circ} < T < 100^{\circ}C$)

En vue de se rapprocher des conditions de néoformation du milieu naturel, de nombreux auteurs ont travaillé à la pression atmosphérique et à des températures variant entre $20^{\circ}$ et $100^{\circ}C$ les uns partant de gels mixtes, les autres de solutions diluées.

1) Synthèse à partir de gels

Mattson (1931, 1932) croyait obtenir un complexe argileux par vieillissement d'un gel mixte silice-alumine. Ses expériences de longue durée ne donnèrent aucun résultat. Un cas d'évolution de gel a été signalé par Sedledsky (1932). Cet auteur a synthétisé un montmorillonitoïde mais son gel étant en contact avec la solution mère, on se trouve probablement en présence d'une néoformation.

Strese et Hofmann (1941) avaient observé l'amorce d'une structure phylliteuse sur des gels silico-magnésiens.
De Kimpe et Gastuche (1960), Brindley et de Kimpe (1961) signalent l'apparition de quelques cristaux de kaolinite en milieu très acide à partir de gels silice-alumine;
Fripiat et Gastuche (1961) ont tenté de reproduire les conditions de formation de la kaolinite rencontrées dans les sols de la zône intertropicale humide.
Caillère, Hénin et Esteoule (1962), Esteoule (1965) ont étudié les synthèses de phyllites à partir de gels alumino-siliciques en présence de solutions magnésiennes et salines concentrées. Ils ont observé la formation de chlorite, d'antigorite alumineuse et de berthiérine. Ils attribuent au cation magnésium un rôle de cation structural dans l'édification d'une phyllite.

2) Synthèse à partir de solutions diluées:

Correns (1941) avait suggéré que la formation des argiles se faisait par réaction entre ions en solution .
Caillère, Hénin et leurs collaborateurs ont synthétisé de nombreuses phyllites à des températures comprises entre 20 et 100°C en faisant appel à diverses techniques. Citons le mélange de solutions diluées, l'attaque électrolytique ou l'ébullition prolongée d'acétate de nickel et de magnésium dans des ballons en verre de silice.

Pedro (1958,1960,1961) observe la formation de minéraux argileux à partir des solutions de lessivage de minéraux silicatés. Enfin une tentative de synthèse de Gillis et Dekeyser (1961) par diffusion des ions à travers une membrane a conduit à des produits non identifiés.

Une méthode originale de synthèse à basse température (20°C) faisant appel à une solution diluée de silice, mais néanmoins riche en molécules simples $Si(OH)_4$ (120 mg/$SiO_2$ par litre à 25°C) a permis à Siffert (1962) Siffert et Wey (1962) de synthétiser des argiles magnésiennes, alumineuses et gallifères.

Ces auteurs ont prouvé que le cation $Mg^{++}$ formait facilement avec la silice à basse température une sépiolite ou un talc bien cristallisés. Dans les mêmes conditions le cation $Al^{3+}$ conduit à des produits amorphes. Un protokaolin (phyllite T.O. mal cristallisée de structure voisine de celle du kaolin) a pu être synthétisé en partant d'une solution diluée d'oxalate d'aluminium complexe $Na_3(Al(C_2O_4)_3)$. Le gallium pour sa part donne immédiatement des produits cristallisés voisins d'une montmorillonite.

Siffert et Wey assimilent les argiles à des sels basiques du type Feitknecht avec la silice comme anion.

D'après Feitknecht (1961), les oxychlorures de métaux divalents (MeOH)Cl possèdent une structure analogue à celle de l'hydroxyde de magnésium (brucite), structure formée par l'empilement de feuillets parallèles. Chacun de ces feuillets est composé de trois plans; les ions hydroxyles entourant octaédriquement le cation $Mg^{++}$. Dans l'oxychlorure, la moitié des ions $OH^-$ est remplacée par des ions $Cl^-$. Les anions hydroxyles et chlorures sont répartis sur les deux couches entourant celle du cation tant que le rayon de ce dernier reste inférieur à 0,80 Å.

Il suffirait de remplacer les ions $Cl^-$ de l'oxychlorure de magnésium par des anions siliciques pour trouver la structure des phyllites magnésiennes. Caillère et Hénin (1961) étaient arrivés à considérer également les minéraux argileux comme des sels basiques.

La réactivité d'un cation vis-à-vis de la silice serait liée à la facilité avec laquelle cet élément peut former des cations basiques en solution.

Walter-Lévy et Bianco (1961), Lacroix (1949) ont montré que les cations $Mg^{++}$ et $Ga^{3+}$ forment facilement des sels basiques. Par contre le cation $Al^{3+}$ possède à la fois un rayon ionique très faible et une charge électrique élevée. Son champ électrostatique étant très intense, il fixe les molécules d'eau d'une manière beaucoup plus énergique que les autres cations. Hydraté, il possède un rayon ionique très grand (Darmois 1941). Cette coquille de molécules d'eau empêche la formation de cations basiques. Siffert et Wey en utilisant l'anion complexe $(Al(C_2O_4)_3)^{3-}$ favorisent la formation d'ions basiques en solution et éliminent en même temps la coquille de molécules d'eau d'hydratation autour de l'ion $Al^{3+}$. Dans ces conditions, ils ont montré que la formation d'argiles alumineuses était possible et analogue à celle des argiles magnésiennes.

Il nous a semblé intéressant de poursuivre les recherches de ces auteurs afin d'étudier si le rayon ionique était le seul critère permettant de prévoir la réactivité d'un cation vis-à-vis de la silice soluble.

## III) PLAN DE TRAVAIL

Le but de ce travail est d'approfondir le mécanisme de la formation des phyllites.

Il se divise en trois parties principales:

- Dans la première, nous comparerons tout d'abord la réactivité vis-à-vis de la silice de trois cations dont les charges sont identiques mais dont les rayons ioniques sont très différents. Nous avons choisi la série normale $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$ et $In^{3+}$, complétant ainsi l'étude commencée par Siffert et Wey.

- Dans une seconde partie, nous étudierons l'interaction avec la silice de trois cations dont les charges et les rayons ioniques sont les mêmes. ($Mg^{++}$, $Ni^{++}$, $Cu^{++}$).

- La dernière partie, enfin, constitue une tentative d'explication du comportement cristallochimique différent de ces divers éléments, en utilisant la théorie du champ des ligands.

## CHAPITRE PREMIER

## Comparaison de la réactivité des cations $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ vis-à-vis de la silice

(Synthèse d'argiles alumineuses et indinifères)

---

Nous nous proposons dans cette première partie de comparer la réactivité vis-à-vis de la silice de trois cations de même charge, mais de rayon ionique différent ($Al^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$). Une étude du comportement de l'ion $Ga^{3+}$ en présence de silice ayant été effectuée par Siffert et Wey, nous nous contenterons de rappeler et d'utiliser leurs résultats.

Par contre, nous poursuivrons l'étude sur la synthèse d'argiles alumineuses et nous aborderons ensuite l'interaction $SiO_2$ - $In_2O_3$.

### A) INTERACTION $SiO_2$ - $Al_2O_3$

Facilement réalisable par voie hydrothermale, la synthèse de la kaolinite, argile alumineuse, devient très difficile, sinon impossible, à température ordinaire. De Kimpe, Gastuche (1960), Brindley et de Kimpe (1961) signalent la formation de cristaux de kaolinite par vieillissement de gel silico-alumineux en milieu très acide (pH=2) mais les trop faibles quantités de produit (quelques cristaux) ne permettent pas de confirmer ce résultat.

Siffert obtient des gels mixtes lorsqu'il alcalinise une solution saturée en silice monomoléculaire contenant du chlorure d'aluminium. Par contre lorsqu'il introduit ce cation sous forme d'anion complexe trioxalique, il précipite un protokaolin.

Il faut entendre par ce terme que le cliché de diffraction des rayons X de ce produit ne présente pas les raies (001) de la kaolinite mais des halos et que le réseau bidimensionnel est très mal cristallisé.

Pourtant par cet artifice, Siffert réunit les conditions indispensables à la synthèse d'une phyllite alumineuse, à savoir:

- conférer à l'aluminium la coordinence 6 nécessaire à son incorporation dans les lacunes octaédriques.
- déplacer le pH de précipitation vers la neutralité (pH du milieu naturel)
- former des ions basiques $(Al(H_2O)_5(OH))^{2+}$ et $(Al(H_2O)_4(OH)_2)^{+}$
- éviter la couche d'eau d'hydratation des ions $Al^{3+}$

Il est très difficile de savoir quel est le facteur qui prédomine, mais il semble que l'obtention de cations basiques soit une conséquence directe de la réalisation simultanée des trois autres conditions.

Nous avons donc recherché des techniques expérimentales permettant de créer au sein d'une solution de silice des quantités importantes de cations basiques de l'aluminium.

Deux travaux récents ont retenu notre attention:

1) La formation de polymères hydroxy-alumineux en solution aqueuse (Bates et Hsu).

2) La préparation de sels basiques d'aluminium selon une méthode proposée par Walter-Lévy et Breuil.

1) Formation de cations basiques de l'aluminium à partir de polymères hydroxyalumineux (Bates et Hsu 1964)

a) Obtention de cations basiques:

Hsu et Bates (1964) ont constaté que l'addition goutte à goutte de soude décinormale à une solution fortement agitée de chlorure d'aluminium empêche la précipitation de l'hydroxyde. Le pH ne varie pas selon les prévisions analytiques et une grande partie des ions $OH^-$ ne peut plus être dosée en retour par l'acide chlorhydrique.

Ils expliquent ce phénomène de la manière suivante: l'addition de soude induit d'abord la formation d'ions basiques simples $Al(OH)_2^+$ qui se polymérisent très rapidement pour donner des cycles à 6 unités, très stables, de formule $(Al_6 (OH)_{12})^{6+}$ (figure $I_1$). Ces cycles peuvent se polymériser à leur tour pour donner des cycles multiples dont la taille est fonction du rapport $\frac{NaOH}{Al}$.

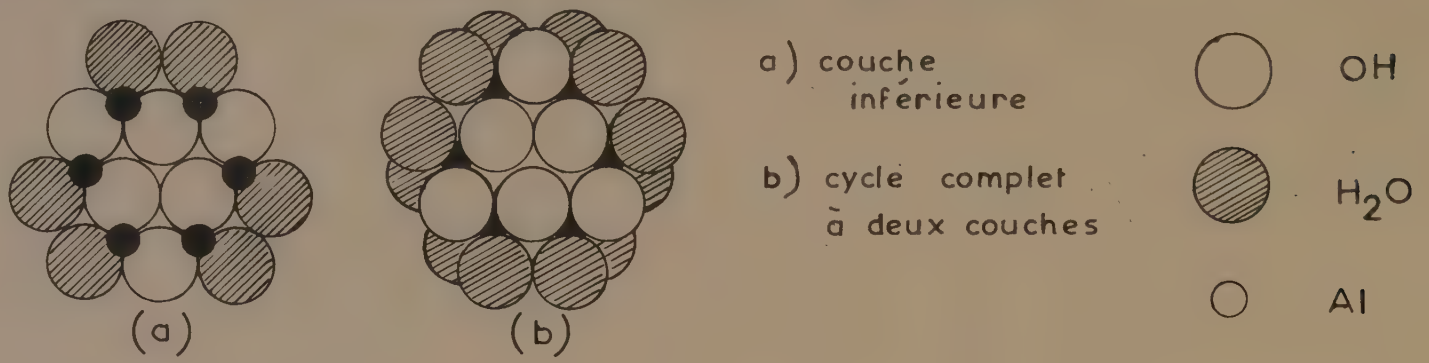
Sur la figure $I_2$ nous représentons ces différents cycles en fonction du rapport $\frac{NaOH}{Al}$ (selon Bates et Hsu).

D'après ce schéma, l'hydroxyde $Al(OH)_3$ ne précipite pas, tant que le rapport $\frac{NaOH}{Al}$ reste inférieur ou égal à 2,70.

Cependant les polymères se trouvent dans un état métastable et se détruisent lentement en fonction du temps, libérant des ions basiques $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)^{2+}$.

En absence de silice les solutions se troublent et laissent déposer au bout d'un mois de l'hydroxyde d'aluminium. Elles constituent une source remarquable d'ions basiques. Nous les avons utilisées pour nos essais de synthèse.

Figure I-1 : Structure d'un cycle élémentaire



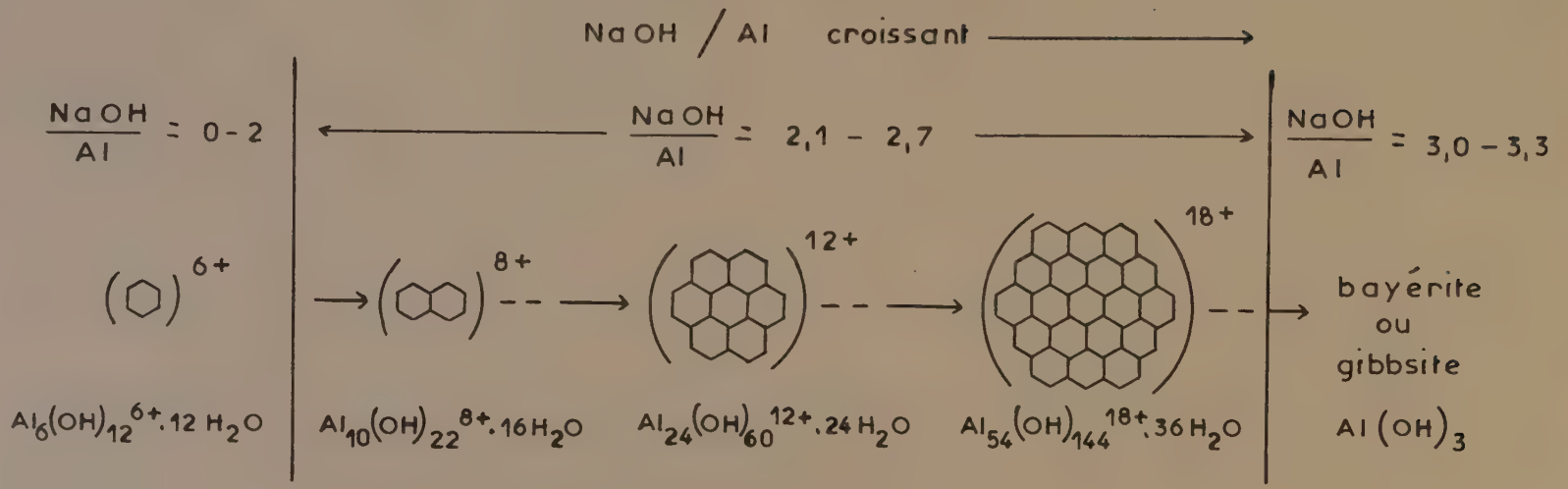




Figure I-2 : Polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium selon Bates

b) Synthèse de phyllite alumineuse

1) Mode opératoire

A des solutions saturées en silice monomoléculaire nous avons ajouté des quantités variables d'une solution d'aluminium préparée selon la technique décrite par Hsu et Bates. Les variables choisies sont les rapports molaires $OH^-/Al^{3+}$ et $SiO_2/Al^{3+}$.

Le tableau $I_1$ résume les expériences effectuées:

Tableau $I_1$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 1$ | $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ | 2 | 1 | 1/2 | 1/4 | 1/10 |
| | pH fin. | 4,10 | 4,10 | 4,0 | 3,90 | 3,75 |
| $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,4$ | $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ | 2 | 1 | 1/2 | 1/4 | 1/10 |
| | pH fin. | 4,40 | 4,40 | 4,35 | 4,25 | 4,20 |
| $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,7$ | $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ | | 1/2 | 1/3 | 1/4 | 1/5 |
| | pH fin. | | 4,80 | 4,70 | 4,70 | 4,70 |
| $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,7$ | $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ | | 1/2 + | 1/3 + | 1/4 + | |
| | pH fin. | | 4,80 | 4,80 | 4,70 | |

Pour les essais marqués d'un astérisque, nous avons maintenu la concentration en molécules $Si(OH)_4$ constante en alimentant le milieu de synthèse à l'aide d'un sachet en parchemin contenant de la silice solide. Après un temps de repos de 1 mois, on receuille les précipités formés. Après lavage ils sont étudiés par diffraction des rayons X, analyses chimique et thermique pour les plus intéressants.

2) Etude des produits obtenus

a) Diffraction des rayons X

Pour un rapport $OH^-/Al^{3+}$ égal à 1, les produits obtenus sont amorphes. Pour des rapports égaux à 2,40 ou 2,70, ils présentent une ébauche de structure de réseau croisé de phyllite.

Dans le tableau $I_2$ nous comparons les raies de diffraction R.X. du produit obtenu pour des rapports $Si^{4+}/Al^{3+} = 1/4$ et $OH^-/Al^{3+} = 2,4$ et celles d'un fireclay. (voir page 13)

En dehors des bandes (001) dont la première est toujours noyée dans un halo, on observe les bandes (hk) les plus intenses d'un réseau bidimensionnel de phyllite. Les produits obtenus semblent mieux cristallisés que le protokaolin obtenu par Siffert à partir d'oxalate complexe d'aluminium. Ces expériences confirment son hypothèse sur la nature des argiles (sels basiques) et mettent l'accent sur l'importance des ions basiques $Al(OH)^{++}$ et $Al(OH)_2^+$ dans la formation de la kaolinite.

Signalons par ailleurs, que l'approvisionnement des solutions en silice à partir de silicagel solide n'apporte aucun changement, ni dans la cristallinité des produits, ni dans leur formation. Aucun hydroxyde d'aluminium cristallisé n'apparait.

b) Analyse chimique

Dans le tableau $I_3$, nous comparons la composition chimique en pour cent de quelques produits de synthèse à celle d'une kaolinite de Saint-Austell. (Grim 1953)

Tableau $I_2$

| Précipité $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = \frac{1}{4}$, $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,4$ | | | Fireclay | | |
|---|---|---|---|---|---|
| dÅ | Observations | I | dÅ | I | Indices |
| 7,14 | halo central | 10 | 7,15 | 10 | 001 |
| 4,92 | zône très faible | 0,1 | 4,45 | 8 | 02,11 |
| 4,15 | zône très faible | 0,1 | 4,36 | 2 | 110 |
| | | | 4,14 | 2 | 111 |
| 3,65) 3,24) | zône intense | 10 | 3,57 | 10 | 002 |
| 2,85 | fine | 9 | | | |
| | | | 2,55 | 7 | 201 |
| | | | 2,50 | 7 | 130 |
| | | | | | 131 |
| | | | | | 200 |
| 2,35) 2,21) | bande | 6 | 2,37 | 7 | 003 |
| | | | 2,32 | 8 | (202 (131 |
| 2,01 | fine | 7 | 1,977 | 4 | (203 (132 |
| 1,81 | zône | 0,1 | 1,78 | 3 | 004 |
| 1,63 | fine | 2 | 1,657 | 2 | 204 |
| 1,47) ) ) ) | zône | 1 | 1,486 | 8 | (060 (331 (332 (061 |
| 1,36) | | | 1,428 | 2 | 005 |

Tableau $I_3$

| | $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,4$ <br> $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = 1/2$ | $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,4$ <br> $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = 1/10$ | $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,7$ <br> $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = 1/3$ | $\frac{OH^-}{Al^{3+}} = 2,7$ <br> $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}} = 1/3^+$ | Kaolinite de St.Austell |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 40,3 | 39,7 | 40,8 | 38,0 | 12,79 |
| $SiO_2$ | 27,2 | 13 | 11 | 13,6 | 46,77 |
| $Al_2O_3$ | 32,5 | 47,3 | 48,2 | 48,4 | 37,02 |

Ces résultats montrent que la teneur en silice est trop faible et que tous les produits retiennent de fortes quantités d'eau. L'excès d'aluminium dans nos produits de synthèse permet de penser que lors de la décomposition des polymères alumineux, il y a antagonisme entre deux réactions:

- d'une part la formation d'une phyllite par réaction sur la silice contenue dans la solution
- d'autre part la formation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$ .

Les quantités de phyllites formées dépendent des vitesses relatives de ces deux réactions.

Comme le montre le tableau $I_3$, le produit obtenu pour les rapports $OH^-/Al^{3+}$ = 2,40 et $Si^{4+}/Al^{3+}$ = 1/2 est celui dont la composition se rapproche le plus de la kaolinite. D'autre part, lorsque le rapport $OH^-/Al^{3+}$ atteint la valeur 2,70, les quantités de silice ayant réagi sont plus faibles.

On peut, dès lors, admettre que dans les solutions d'aluminium préparées selon la technique de Bates, plus les polymères formés sont volumineux (rapport $OH^-/Al^{3+}$ élevés); plus leur destruction et la mise en solution d'ions basiques est rapide.

Il en résulte que les grandes quantités d'ions $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$ apparaissant brutalement en solution ne peuvent plus se combiner avec toutes les molécules $Si(OH)_4$. Comme le prouvent les résultats obtenus, la majeure partie des ions basiques de l'aluminium réagiront entre eux pour former de l'hydroxyde hydraté $(Al(H_2O)_6)(OH)_3$. On aura donc une phyllite noyée dans une masse importante de gel d'hydroxyde d'aluminium. De cette manière, on comprend pourquoi l'alimentation continue en silice n'améliore pas l'état de nos produits. En effet, la silice qui apparaît en solution après la décomposition des polymères, ne trouvera plus les molécules basiques d'aluminium nécessaires pour former une phyllite. Elle pourra tout au plus être absorbée par les produits précipités primitivement.

c) Analyse thermique différentielle

Les courbes obtenues pour deux produits de cette série sont représentées sur la figure $I_3$; elles correspondent à deux précipités obtenus pour des rapports $OH^-/Al^{3+}$ = 2,70 et $Si^{4+}/Al^{3+}$ égal à 1/2 et 1/5.

Nous y relevons la présence de plusieurs pics:

- Un pic endothermique très important compris entre 100 et 200°C qui correspond à un départ d'eau absorbée.
- Deux petits pics endothermiques à T = 360°C et 380°C. Le premier correspond à l'hydroxyde d'aluminium dont le départ des OH de la structure se situe à 340°C et le second peut être attribué à l'existence de protokaolin bien que se manifestant en dessous de l'accident du silicate normal (550°C).
- Un pic exothermique à 950°C dû à la formation de mullite ($3\ Al_2O_3,\ 2\ SiO_2$).

Ces résultats confirment nos observations précédentes à savoir un excès d'eau dans la structure, l'existence de petites quantités de phyllite T.O. à couche tétraédrique incomplète et d'hydrargillite.

d) Traitements thermiques

Dans le but de faire croitre la cristallinité de nos produits, nous avons fait subir des traitements thermiques et hydrothermaux au mieux formés: ébullition prolongée, traitement à l'autoclave sous une pression de 180 kg/cm2, compression à température ordinaire. Seul le traitement hydrothermal apporte un changement; on assiste à un rétrécissement progressif des bandes de diffraction du réseau croisé et à l'apparition de raies fines attribuées à la présence de boehmite AlOOH (Böehm 1925). Ce résultat correspond bien aux hypothèses que nous avions formulées; l'aluminium en excès cristallise à côté du feuillet phylliteux pour former de l'oxyde hydraté, tandis que la silice et l'aluminium liés se réorganisent lentement pour donner de la kaolinite.

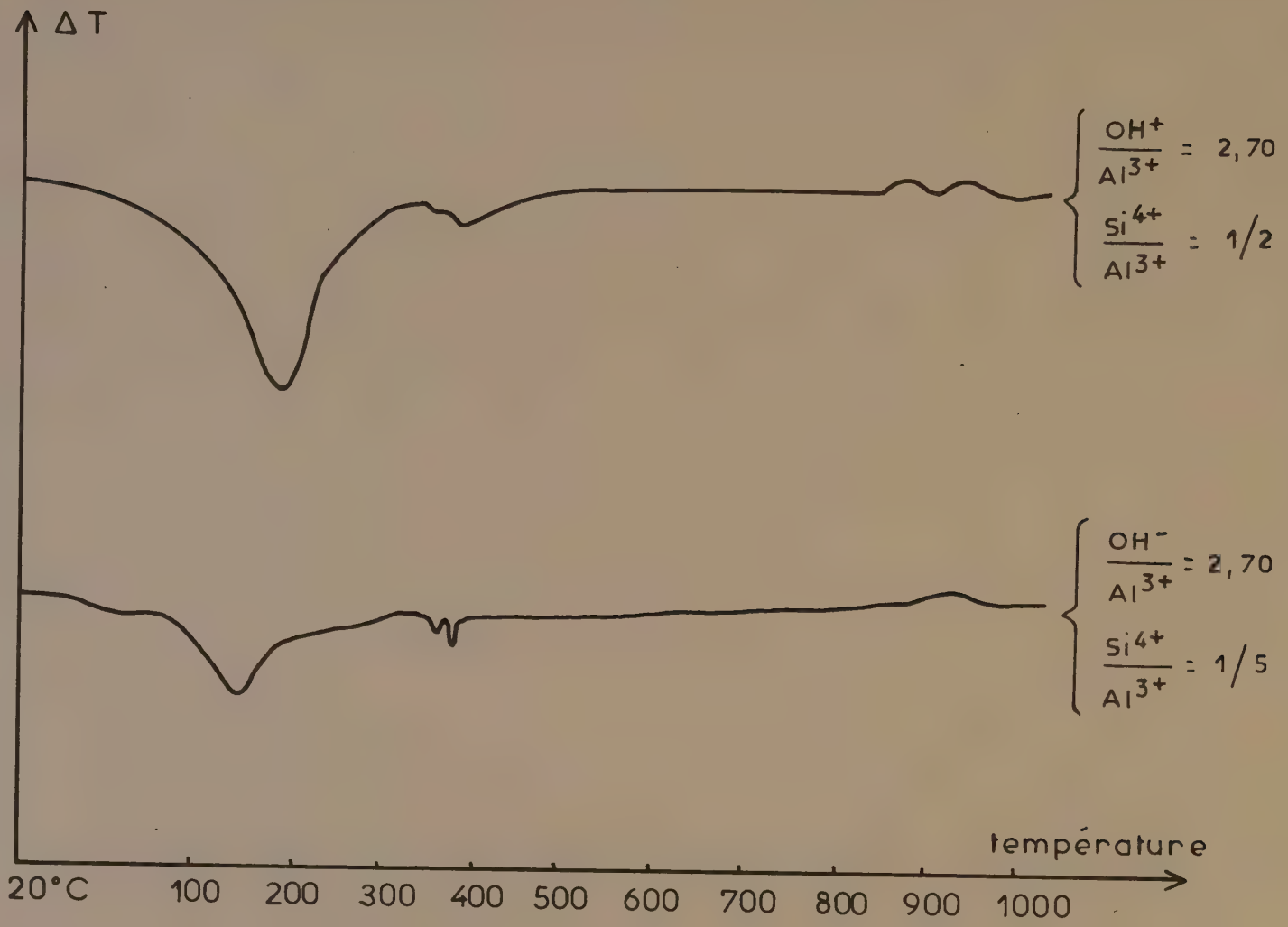



Figure I-3 : Courbes d'analyse thermique différentielle

2) Synthèse de sels basiques selon L.Walter-Lévy et M.Breuil (1957)

a) Principe

L'ébullition prolongée d'une solution contenant du chlorure et de l'hydroxyde d'aluminium conduit, selon les concentrations de départ à la formation de deux sels basiques, nommés sel B et sel C par Walter-Lévy et Breuil. Les formules proposées par ces auteurs sont $AlCl_3$, $2Al(OH)_3$, $6H_2O$ pour le sel B et $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7,5H_2O$ pour le sel C. Ces sels, insolubles dans l'eau, se dissolvent en solution basique. Ils s'hydrolysent alors lentement pour former de l'hydrargillite dont la structure est très proche de celle de la couche octaédrique des phyllites alumineuses. Nous avons pensé qu'une hydrolyse de ces sels basiques dans un milieu riche en silice pouvait induire la formation d'une argile alumineuse par réaction des molécules $Si(OH)_4$ sur l'hydrargillite naissante.

b) Préparation des sels basiques

Dans un ballon en verre pyrex de 1 litre muni d'un réfrigérant à boules, nous avons chauffé à l'ébullition ($T = 110^{\circ}C$) des solutions concentrées de chlorure $AlCl_3$, $6H_2O$ (jusqu'à 240 g/l) contenant de l'hydroxyde d'aluminium fraichement précipité. Les quantités d'hydroxyde varient de 20 à 60 % en poids du chlorure dissous. Par de petits prélèvements dans la solution, nous avons suivi l'évolution des produits. Au bout d'un temps variant entre 48 et 130 heures, il se forme du sel C. Ce sel, lavé à l'alcool, est examiné par diffraction des rayons X. Son cliché correspond à celui donné par Walter-Lévy et Breuil. Le produit est pur car aucune autre raie n'apparait sur le diagramme.

Au cours de ces expériences nous n'avons jamais pu synthétiser le sel B.

c) Mode opératoire

Dans une solution saturée en silice monomoléculaire, nous avons introduit des quantités variables de sel C et fixé le pH à 8,5 par addition de soude décinormale. Le pH a été choisi en tenant compte des facteurs solubilité du sel et vitesse d'hydrolyse; le rapport molaire $SiO_2/Al_2O_3$ variable a été calculé en adoptant la formule $AlCl_3$, 4 $Al(OH)_3$, 7,5 $H_2O$. Le temps de repos est trois semaines.

Le tableau $I_4$ résume les essais effectués.

Tableau $I_4$

| $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ | 1/4 | 1/3 | 1/2 | 1 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| pH initial | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| pH équilibre | 8,0 | 8,0 | 8,1 | 8,1 | 8,1 |

d) Etude des produits obtenus

α) Analyse par diffraction des rayons X:

Les produits présentent toutes les raies de diffraction du sel C. Mais on distingue sur les clichés des raies supplémentaires se rapprochant de celles d'une pyrophyllite comme le montre le tableau $I_5$. Nous y avons reproduit les clichés de diffraction du précipité obtenu pour un rapport $SiO_2/Al_2O_3 = 2$, ceux du sel C et d'une pyrophyllite.

Tableau $I_5$

| $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ = 2 PH = 8 | | Sel C (cliché Walter-Lévy) | | Pyrophyllite (Brown 1961) | |
|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I |
| 9,55) zône<br>8,99) | TTF | 9,07 | TF | 9,16 | 40 |
| 6,32 | f | 6,35 | ff | | |
| 5,37 | m | 5,25 | m | | |
| 5,13 | f | | | | |
| 4,83 | f | | | | |
| 4,64 | m | | | 4,58 | 13 |
| 4,49 | mf | 4,51 | ff | 4,46 | 40 |
| 4,28 | f | | | 4,13 | 25B |
| 4,04 | mf | 4,03 | f | | |
| 3,82 | mf | | | 3,86 | 6B |
| 3,67 | ttf | 3,64 | m | | |
| 3,49 | m | 3,43 | m | | |
| 3,37 | f | 3,36 | ff | 3,35 | 30 |
| 3,29 | f | | | | |
| 3,20 | f | 3,17 | m | | |
| 3,09 | mf | | | 3,05 | 100 |
| 2,98 | mf | 2,99 | ff | 2,97 | |
| 2,68 | mf | 2,69 | F | | |
| 2,65 | TTF | 2,62 | ff | | |
| 2,57 | ttf | | | 2,59 | 5 |
| 2,54 | f | | | 2,52 | 25B |
| 2,49 | ttf | 2,47 | ff | | |
| 2,41 | f | | | 2,40 | 40B |

β) Analyse chimique

Dans le tableau $I_6$ figurent les compositions chimiques de trois produits obtenus lors de ces expériences:

Tableau $I_6$

| Rapport en solution | Perte à 1000 C | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|
| $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 1/2$ | 38,3 % | 9,3 % | 53 % |
| $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 1$ | 45 % | 9,3 % | 45 % |
| $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$ | 38,5 % | 13,5 % | 48 % |

Les analyses montrent que nos produits contiennent très peu de silice et de fortes quantités d'aluminium. Elles confirment indirectement l'existence de sel C non hydrolisé, mais également qu'un faible greffage de molécules $Si(OH)_4$ sur un feuillet gibbsitique a eu lieu.

Ces expériences permettent, une fois de plus, de préciser le rôle joué par le pH dans la synthèse d'argiles alumineuses. Les observations naturelles (Millot 1949-1964) et les travaux au laboratoire ont prouvé que le kaolin se formait en milieu acide (Brindley et de Kimpe (1961), de Kimpe et Gastuche (1960) , Siffert (1962)).

En effet, les expériences réalisées selon la méthode de Bates conduisent à l'élaboration d'un feuillet T.O. (pH voisin de 4,5). Dans le cas présent où nous opérons à pH=8, il se forme un feuillet T.O.T.

B) Interaction $SiO_2$ - $In_2O_3$

Nous venons de voir qu'en utilisant les hypothèses émises par Siffert et Wey, il nous a été possible d'obtenir des argiles alumineuses présentant une cristallinité supérieure à celle obtenue jusqu'alors dans les mêmes conditions.

Rappelons que ces auteurs ont montré que le cation $Ga^{3+}$ réagit avec la molécule $Si(OH)_4$ pour donner entre pH 3,5 et 8 des produits cristallisés se rapprochant d'une montmorillonite trioctaédrique du sol. Pour compléter cette étude, nous avons examiné le comportement de l'indium trivalent (R=0,80Å) vis-à-vis de la silice.

On sait que la cation $In^{3+}$ présente en solution un comportement légèrement différent des ions $Al^{3+}$ et $Ga^{3+}$; il précipite sous forme de sulfure, de carbonate et d'hydroxyde mais ce dernier ne présente déjà plus le caractère amphotère des hydroxydes d'aluminium et de gallium. L'oxyde d'indium $In_2O_3$ cristallise dans le système cubique, $Ga_2O_3$ et $Al_2O_3$ sous forme de rhomboèdres; de même la symétrie de $In(OH)_3$ est cubique tandis qu'elle est monoclinique pour $Al(OH)_3$.

Il nous a semblé intéressant de vérifier si dans ces conditions le cation $In^{3+}$ pouvait encore réagir sur la silice. Il forme plus facilement des cations basiques que l'aluminium et devrait, par conséquent, donner des phyllites.

a) Mode opératoire:

Dans des godets à centrifuger en polyéthylène, nous avons introduit 40 $cm^3$ d'une solution saturée en silice monomoléculaire (126µg/$cm^3$) et 9,12 $cm^3$ d'une solution titrée d'indium préparée par attaque chlorhydrique du métal en présence d'eau oxygénée à chaud.

Dans ces conditions le rapport molaire $SiO_2/In_2O_3$ est égal à 1,1. Le pH est fixé à la valeur choisie par addition de soude N/10. Les godets sont agités énergiquement pendant 24 heures puis centrifugés. On mesure le pH final des solutions et on y dose les quantités de silice et d'indium restantes. Les précipités lavés et séchés à l'étuve à 40°C sont examinés par diffraction des rayons X.

Le tableau $I_7$ résume les essais entrepris: (voir page 23)

Seuls les essais dont le pH est supérieur à 4 ont abandonné un précipité.

Nous avons par la suite fait une série d'essais à long terme (3 semaines) sur des quantités plus importantes (500 $cm^3$), les autres variables restant inchangées.

Sur la figure $I_4$ nous représentons la teneur en $SiO_2$ et $In^{3+}$ de la solution de $InCl_3$ saturée en silice monomoléculaire en fonction du pH. La précipitation de l'hydroxyde d'indium s'effectue essentiellement en milieu acide. La silice l'accompagne dans sa précipitation mais dès pH=9 une partie importante repasse en solution sous forme d'anions siliciques.

b) Examen des produits

Les précipités N° 5, 6 et 7 sont cristallisés et leurs clichés R.X. présentent des raies que nous comparons dans le tableau $I_8$ à celles de l'hydroxyde $In(OH)_3$ et à celles d'un talc (Brown 1961). Le cliché de diffraction de l'hydroxyde a été calculé en prenant pour valeur du paramètre (a) 7,9 Å pour une maille cubique centrée (Wyckoff 1963). Ce calcul a été réalisé en utilisant les raies de diffraction citées dans le fichier A.S.T.M. et les données cristallographiques de Wyckoff. (voir page 24)

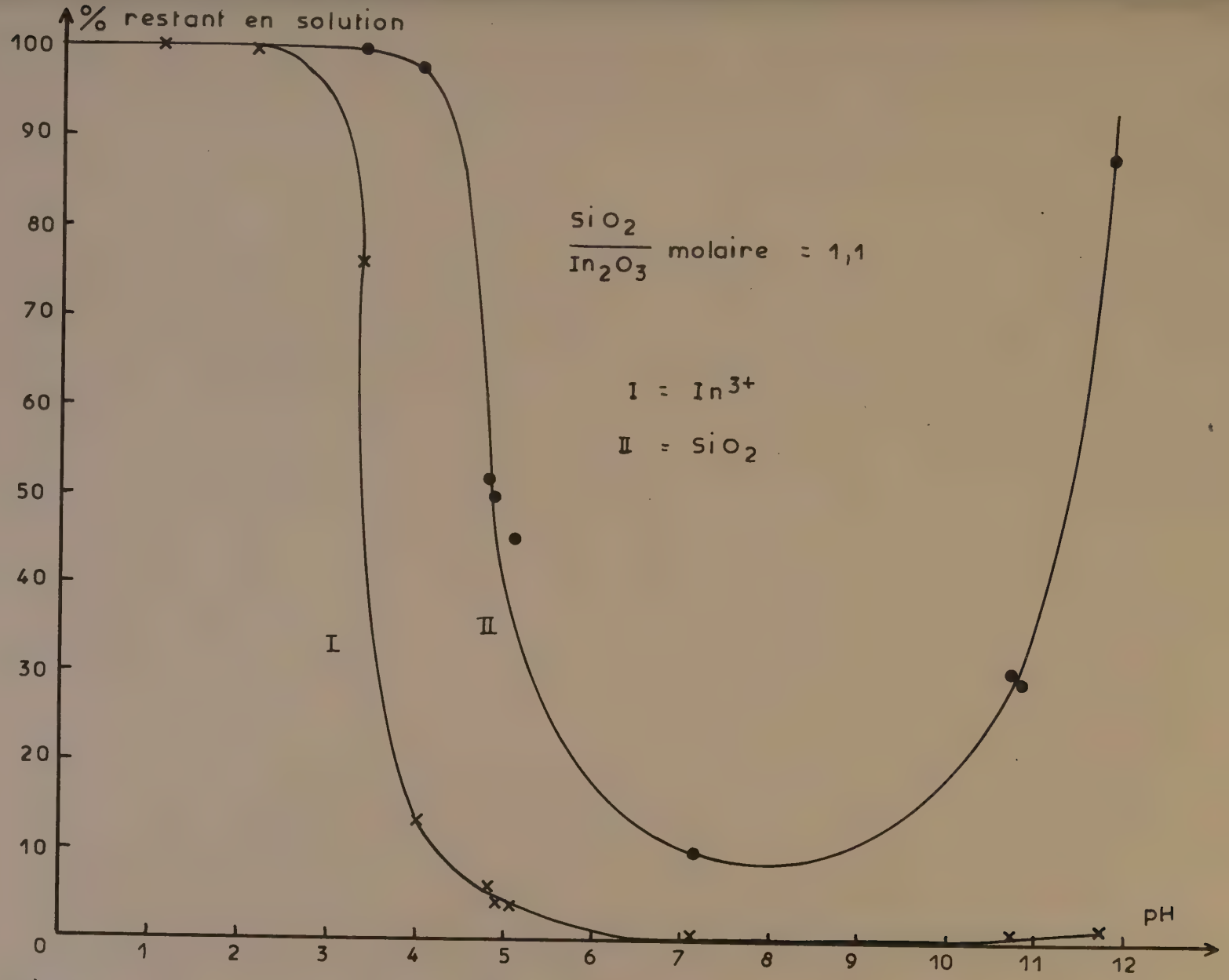



Figure I-4 : Courbes de précipitation de la silice et de l'indium en fonction du pH

Tableau $I_7$

| Nr. | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{SiO_2}{In_2O_3}$ | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| pH initial | 0,8 | 2 | 3,7 | 4,75 | 5,9 | 7 | 8,3 | 8,9 | 10,7 | 11 | 11,7 |
| pH équilibre | 1,1 | 2,2 | 3,3 | 4 | 4,9 | 4,85 | 5,3 | 7,10 | 10,55 | 10,7 | 11,2 |

Tableau $I_9$

| Précipité Nr. 7 | | $In(OH)_3$ (calculé) | | Talc | (Brown-1961) |
|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | I | d(Å) | Indices | d(Å) | I |
| 9,3 | 5 | | | 9,3 | 70 |
| 4,66 | 20 | | | 4,65 | 10 |
| 3,99 | 100 | 3,96 | 200 | 4,57 | 80 |
| 3,52 | 50 | 3,54(tf) | 210 | | |
| | | 3,23(tf) | 211 | | |
| 3,13 | 10 | | | 3,10 | 70 |
| 3,03 | 10 | | | | |
| | | 2,80 | 220 | | |
| 2,65 | 50 | | | 2,60 | 60 |
| | | 2,50(tf) | 310 | | |
| 2,44 | 5 | | | 2,48 | 100 |
| | | 2,29 | 222 | | |
| 2,17 | 1 | | | 2,20 | 20 |
| 1,98 | 30 | 1,98 | 400 | 1,92 | |
| 1,88 | 5 | | | 1,86 | 20 |
| 1,81 | 1 | | | | |
| 1,73 | 10 | | | 1,72 | 10 |
| 1,64 | 10 | 1,62 | 422 | 1,67 | 5B |

Les clichés de rayons X présentent les deux raies les plus importantes (h k l = 200 et 400) de $In(OH)_3$ cubique à côté de celles d'un produit présentant des analogies de structure avec un talc.

L'analyse chimique nous donne les résultats suivants: teneur en eau: 23,2 % et teneur en silice 5,70 %. Signalons que les essais à long terme donnent des résultats identiques à ceux de courte durée et qu'en absence de silice, les produits obtenus, dans les mêmes conditions de pH et de concentration, sont amorphes.

Les produits contiennent donc une phyllite T.O.T. indinifère (environ 13 % du précipité) et de l'hydroxyde d'indium, mais celui-ci ne présente qu'une ébauche de la structure de $In(OH)_3$ cubique.

La silice jouerait donc un rôle d'initiateur dans la cristallisation de l'hydroxyde d'indium. Comme ce dernier possède une symétrie cubique incompatible avec celle d'une couche octaédrique de phyllite, il ne peut pas se combiner à la silice. Nous sommes donc en présence de deux réactions chimiques opposées dont l'une, la cristallisation de l'hydroxyde, semble plus rapide que la formation de la phyllite.

## C) CONCLUSION

Nous venons de comparer le comportement de trois cations trivalents vis-à-vis de la silice.

L'aluminium (R = 0,50 Å) ne réagit pas sur la silice. Pour obtenir une ébauche de structure de réseau croisé de phyllite T.O., il faut employer des techniques faisant apparaître des ions basiques en solution.

Hénin et Caillère (1956) proposent le système du greffage de la silice sur un feuillet préexistant d'hydrargillite.

Cette explication peut être envisagée, mais il semble que, dans notre cas, les travaux de C.Tchoubar et A.Oberlin (1965) donnent un mécanisme réactionnel plus conforme à nos résultats.

En effet, C.Tchoubar (1965) a montré que l'altération d'albite $Na(Si_3Al\ O_8)$ à 200°C dans une solution de silice monomère de concentration variable engendrait, soit la formation d'un feuillet alumineux T.O. (solutions pauvres en silice) soit celle d'un feuillet T.O.T. (concentration élevée en silice).

Tchoubar pense que l'altération produit à la surface de l'albite des sites actifs de boehmite avec lesquels réagit la silice. Il y a création de "monomères" de kaolinite qui polymérisent sur place, sans quitter le champ cristallin de l'albite. Dans notre mécanisme d'hydrolyse de sel C, il faut imaginer un processus identique. Les cristaux d'hydrargillite qui naissent au sein de la solution de silice constituent des centres actifs analogues à des cations basiques avec lesquels réagissent les molécules $Si(OH)_4$. Les monomères se polymérisent ultérieurement pour donner un feuillet phylliteux selon le schéma proposé par Siffert (1962). La formation de centres actifs est une condition nécessaire puisque la silice ne réagit pas sur la boehmite ou l'hydrargillite bien cristalisées.

Le gallium (R = 0,62 Å) forme à basse température une phyllite T.O.T. gallifère par simple alcalinisation du milieu.

Il forme donc plus facilement une phyllite que l'aluminium, car son hydratation en solution est moins forte.

L'indium (R = 0,80 Å) semble pouvoir réagir avec la molécule $Si(OH)_4$ pour former un homéotype indinifère du talc, mais la cristallisation de l'hydroxyde (système cubique) s'oppose à la formation de la phyllite.

L'étude de l'interaction $SiO_2$ - $In_2O_3$ exclut tout greffage de silice sur un feuillet d'hydroxyde préexistant. En effet, le système cristallin de $In(OH)_3$ s'oppose à l'élaboration d'un feuillet phylliteux et seule l'éventualité d'une réaction entre cations basiques d'indium et silice peut être retenue.

En définitive, le comportement des cations $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$ et $In^{3+}$ confirme la théorie de la nature de sels basiques des argiles, mais nous avons vu que dans chaque cas particulier d'autres facteurs peuvent intervenir.

# CHAPITRE II

## Comparaison de la réactivité des cations $Mg^{++}$, $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$ vis-à-vis de la silice

Après avoir montré le rôle joué par le rayon ionique du cation dans la formation d'un feuillet phylliteux, nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de trois ions portant les mêmes charges et ayant des rayons voisins. Nous avons choisi le magnésium (R=0,65Å), le cuivre (R=0,70Å) et le nickel (R=0,69Å).

La réactivité du cation $Mg^{++}$ a déjà été étudiée par Siffert et Wey (1962) qui ont synthétisé une sépiolite, argile fibreuse, et un talc bien cristallisés. Strese et Hofmann (1941), Caillère et Hénin (1947-1961), Esteoule (1962) ont préparé toute une gamme de phyllites magnésiennes.

### A) Interaction $SiO_2$ - NiO - MgO

Il existe de nombreux silicates phylliteux naturels contenant du nickel; citons parmi les plus importants la népouite, la nouméite et la garniérite qui est extraite en Nouvelle Calédonie pour la préparation industrielle du métal. Brown en 1961 signalait dans son ouvrage "The X rays identification and cristal structures of clay minerals" que tous ces produits contiennent du magnésium en quantité variable et qu'ils se composent souvent d'un mélange de plusieurs types d'argiles. L'étude des filons argileux montre, d'autre part, que les concentrations en magnésium varient en fonction de la profondeur du gisement.

Feitknecht et Berger (1942) ont synthétisé une serpentine nickélifère; Caillère, Hénin et Esquevin ont successivement obtenu à des températures voisines de 100°C, une antigorite, un talc et une montmorillonite contenant du nickel. Aucune expérience à température ordinaire n'avait encore été réalisée.

Nous nous sommes proposés d'étudier:

1) La possibilité d'incorporer le cation $Ni^{++}$ dans la couche octaédrique d'une argile magnésienne en voie de formation. Nous avons choisi la sépiolite dont les conditions de synthèse sont bien définies et nous avons progressivement remplacé le cation $Mg^{++}$ par $Ni^{++}$. ($SiO_2/MgO = 0,70$)

2) la réactivité du nickel vis-à-vis de la silice en absence du cation $Mg^{++}$.

## I) Expériences à température ordinaire:

### a) Mode opératoire:

A des solutions saturées en silice monomoléculaire, on ajoute du chlorure de magnésium et de nickel en quantités variables; on fixe le pH par addition de soude ou d'ammoniaque N/10. Après un temps de repos de 1 à 20 jours les solutions sont centrifugées. Les précipités, lavés et séchés à l'étuve à 40°C, sont examinés par diffraction des rayons X, microscopie et microdiffraction électroniques, analyse thermique et chimique pour les plus caractéristiques.

Dans les solutions, dont on mesure le pH, on dose les quantités restantes de silice, nickel et magnésium. Ces valeurs servent à établir les courbes de précipitation en fonction du pH.

### b) Interaction $SiO_2$ - NiO - MgO en présence d'ammoniaque:

Dans cette première série d'expériences, nous avons fixé le rapport molaire $SiO_2/MgO+NiO = 0,70$ (valeur pour laquelle se forme une sépiolite en absence de nickel) et fait varier le rapport molaire MgO/NiO de 0 jusqu'à 50. Le temps de contact solution-précipité étant de 20 jours.

Les variables choisies nous permettent d'étudier d'une part la possibilité d'incorporer de petites quantités de nickel ($Ni \geqslant 2\%$ en poids) dans une argile magnésienne et d'autre part la réactivité propre du cation vis-à-vis de la silice.

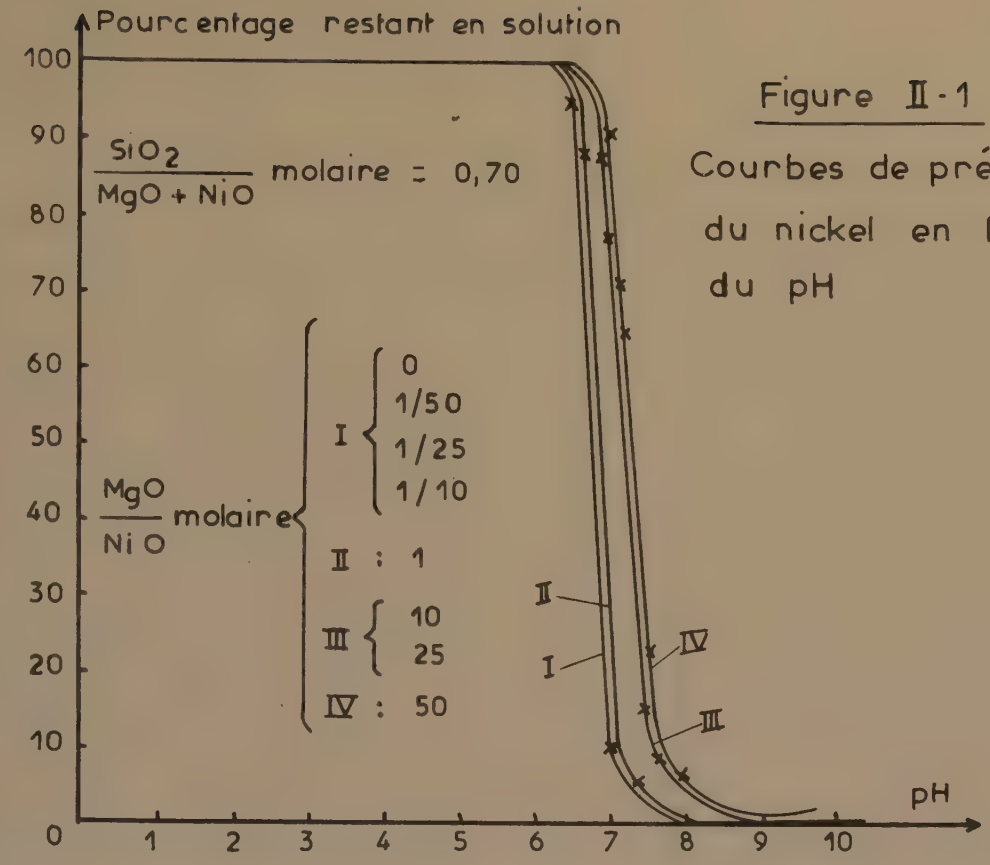



Figure II-1

Courbes de précipitation du nickel en fonction du pH

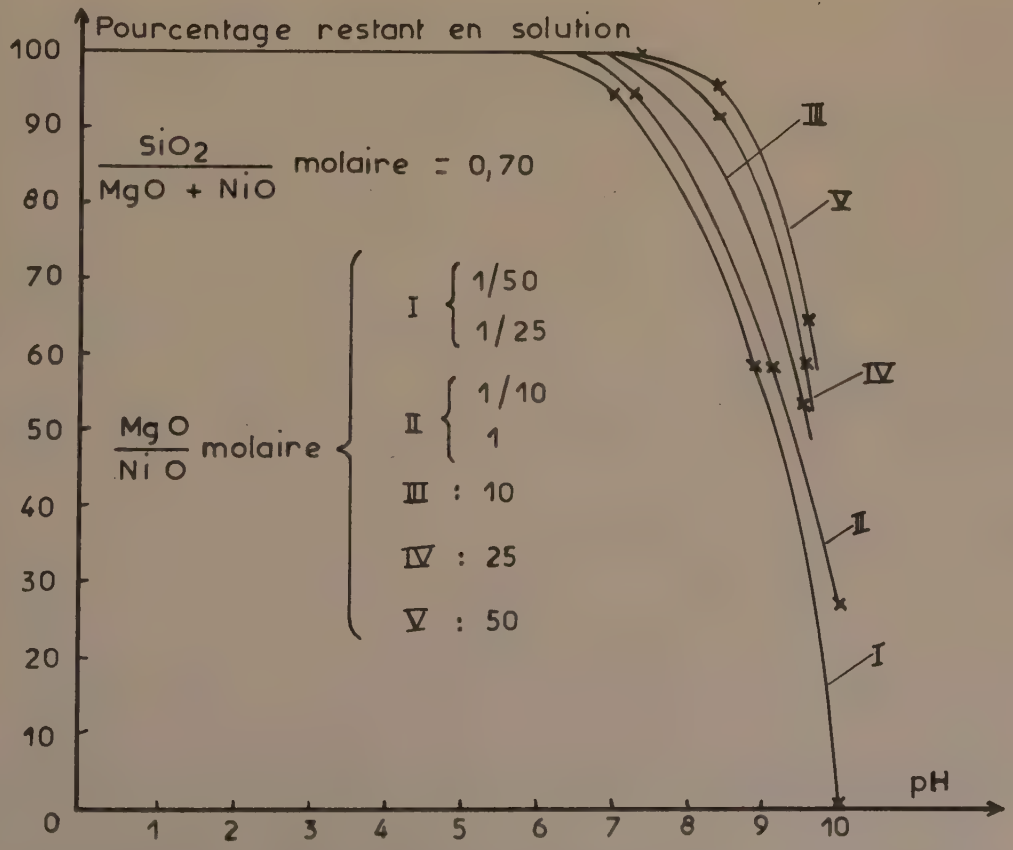



Figure II-2 : Courbes de précipitation du magnésium en fonction du pH

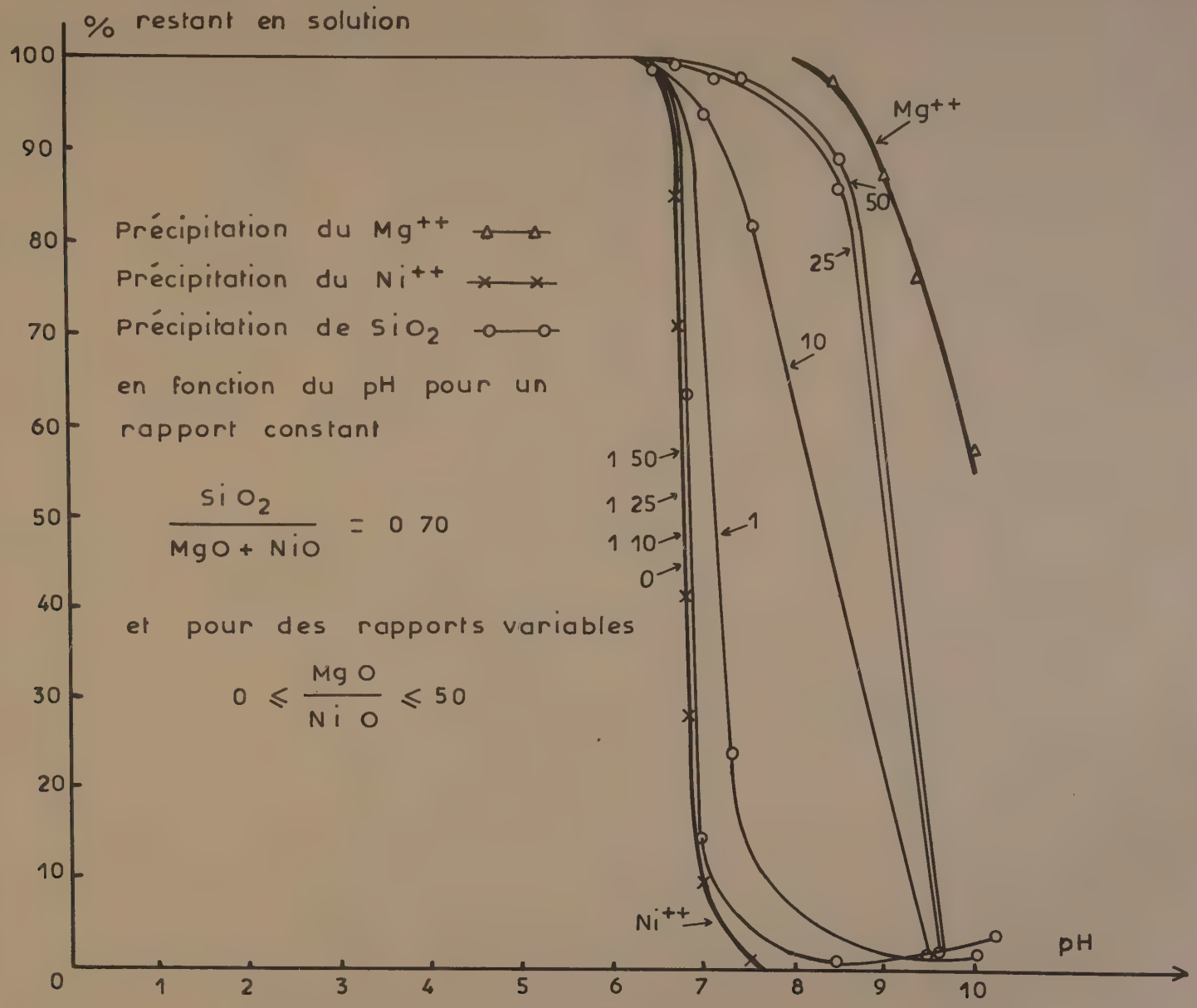



Figure II-3 : Courbes de précipitation de la silice en fonction du pH

Sur les figures $II_1$, $II_2$ et $II_3$ sont représentées les courbes de précipitation du nickel, du magnésium et de la silice pour ces différentes séries. En abscisses figure le pH, en ordonnées le pourcentage d'ions restant en solution. On remarque que le nickel précipite totalement entre pH 6,5 et 8. Le déplacement des courbes vers les pH alcalins lorsque les quantités de magnésium augmentent provient probablement d'un phénomène de dilution (figure $II_1$).

L'insolubilisation du magnésium en fonction du pH (figure $II_2$) débute entre pH 7 et 8; elle est incomplète pour les essais à fort pourcentage en $Mg^{++}$, l'ammoniaque N/10 ne permettant pas de dépasser pH 10. Les courbes se déplacent vers les pH acides lorsque les quantités de nickel augmentent. Il ne s'agit plus d'un phénomène de dilution mais d'une absorption par $Ni(OH)_2$.

Sur la figure $II_3$, représentant les courbes d'insolubilisation de la silice, nous avons également fait figurer la précipitation du magnésium et du nickel pour leur concentration maximale en solution. Nous voyons que la silice est entrainée par l'hydroxyde qui précipite. Pour des rapports molaires MgO/NiO élevés, c'est-à-dire dans les solutions riches en magnésium, elle est proche de celle de $Mg(OH)_2$. Lorsque ce rapport diminue elle se déplace vers la neutralité pour venir se confondre avec celle de $Ni(OH)_2$.

Pour savoir si la silice a réagi avec le nickel et le magnésium ou si elle n'est qu'absorbée, nous avons examiné les produits par diffraction des rayons X.

α) Examen des produits par diffraction des rayons X:

Quels que soient le rapport molaire MgO/NiO et le pH, tous les produits présentent une ébauche de structure de réseau croisé de phyllite et un halo central.

Dans le tableau $II_1$, nous comparons les raies de diffraction R.X. du produit obtenu à pH=10 pour un rapport molaire MgO/NiO = 1/10, d'une sépiolite naturelle et de la sépiolite synthétisée par Siffert et Wey (1962).

Tableau $II_1$

| Produit synthétisé pH=10 MgO/NiO=1/10 | | | Sépiolite naturelle d'Eski-Chéhir | | | Sépiolite synthétisée par Siffert & Wey (1962) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | Observ. | I | d(Å) | Observ. | I | d(Å) | Observ. | I |
| 13,0) | | | 13,06) | bande | | | | |
| ) | bande | 100 | 10,0 ) | large | TF | 12,3 | | 60 |
| 8,84) | large | | | intense | | | | |
| | | | | | | 7,6 | | 5 |
| | | | | | | 4,9 | raie large | 6 |
| 4,67) | | | 4,64) | bande | | 4,5) | | |
| ) | zône* | 15 | 4,30 | large | F | 4,3) | non réso- | 20 |
| 4,23) | | | 4,08) | avec raie | | | lue | |
| | | | ) | fine à | | | | |
| | | | ) | 4,30 | | | | |
| 4,23) | | | | | | | | |
| ) | zône | | 3,92) | bande | | | | |
| 3,70 | avec | 10 | ) | large | | | | |
| ) | raies | | ) | | | 3,746 | raie | 20 |
| ) | fines | | ) | avec raie | | 3,49 | large | 5 |
| 3,33 | | | ) | fine à | | | | |
| 3,30) | à 3,70 | | 3,37 | 3,37 | | 3,34) | large non | |
| ) | & 3,33 | | ) | | | ) | résolue | 20 |
| | | | 3,12 | | | 2,98) | | |
| 2,67) | | | 2,69) | | | 2,67) | | |
| ) | Zône* | 40 | ) | bande | mF | ) | large non | 40 |
| 2,49) | | | 2,49) | large | | 2,49) | résolue | |
| | | | 2,14 | raie fine | tf | 2,24 | raie large | 20 |
| | | | 2,05 | raie fine | m | 2,08 | raie large | 6 |
| 1,55) | | | | | | | | |
| ) | zône* | 40 | | | | | | |
| 1,53) | | | | | | | | |
| 1,32) | | | | | | | | |
| ) | zône* | 10 | | | | | | |
| 1,29) | | | | | | | | |

Les zônes marquées d'un astérisque correspondent aussi à un cliché de diffraction de réseau croisé phylliteux.

La comparaison des clichés permet d'affirmer qu'il n'y a aucune précipitation d'hydroxyde, la silice a donc bien réagi avec les cations $Mg^{++}$ et $Ni^{++}$. Au seul vu des clichés il est impossible d'affirmer la présence de sépiolite; notre cliché ne contient pas de raies bien définies en dehors des zônes (hk) d'un réseau bidimensionnel et de deux autres zônes attribuables à des raies (001). L'examen au microscope électronique n'a jamais révélé la présence de lattes caractéristiques de la présence de sépiolite. Il faut en déduire qu'il s'agit uniquement d'une ébauche de réseau phylliteux.

Il semble donc que dans nos conditions expérimentales le cation $Ni^{++}$ s'oppose à la formation d'une sépiolite. Il existe pourtant des sépiolites nickélifères naturelles provenant, par exemple, de l'altération superficielle des péridotites (Lacroix 1893).

Les produits présentent un halo vers 10 Å attribué à une raie (001); l'examen des divers clichés fait apparaitre un élargissement de ce halo (001) en fonction des quantités de nickel dans le précipité. Nous l'avons mis en évidence par étude densitométrique des clichés R.X. de trois produits synthétisés à pH = 10.

Sur la figure $II_4$ sont représentés les pics mesurés à l'aide du densitomètre.

Le premier est celui d'un produit obtenu pour un rapport molaire MgO/NiO = 50, c'est-à-dire un essai riche en magnésium; le halo couvre une zône allant d'une distance réticulaire d = 11,78Å jusqu'à d = 8,84Å. Le second est celui d'un produit intermédiaire (MgO/NiO = 10); plus large, il débute pour d = 13,8 Å et se termine pour d = 8,o4 Å. Le troisième pic correspond à un produit purement nickélifère (MgO/NiO=0)

le halo est encore plus étendu, il varie de d = 13,90 Å à d = 7,69 Å. Le dernier enfin, nous montre le rétrécissement du halo central lorsqu'on traite ces produits à l'autoclave. Il s'agit du produit précédent de rapport MgO/NiO = 0; le pic se place autour d'une valeur moyenne de (9,8±0,5 Å). Il s'agit d'un réseau de talc.

Remarque: La largeur du pic enregistré n'est pas directement proportionnelle à celle du halo (001), car les distances réticulaires dépendent de la position de la zône par rapport au centre du cliché. Les valeurs portées ont été mesurées directement à partir des clichés.

L'élargissement progressif du halo central en fonction de la concentration en nickel se traduit donc par une désorganisation croissante du réseau le long de la normale au feuillet. Ces résultats nous prouvent cependant sans ambiguïté possible que le nickel peut remplacer le magnésium d'une manière continue dans une argile en voie de formation et qu'il peut lui-même réagir sur la silice pour former une phyllite.

β) Analyse thermique différentielle:

Sur la figure $II_5$ sont représentées les courbes A.T.D. de deux précipités très riches en nickel et celle d'un produit contenant beaucoup de magnésium. Les deux premières courbes présentent des aspects analogues; on y remarque deux pics endothermiques importants situés à 80° C et 270° C correspondant, l'un à l'élimination d'eau absorbée et l'autre au départ des OH de la structure. Sur la troisième courbe apparait en plus un pic exothermique entre 800° et 900° C provenant de la recristallisation du magnésium et de la silice sous forme d'enstatite ($MgSiO_3$).

γ) Analyse chimique:

La teneur en silice de quelques-uns des produits de cette série ainsi que leur perte au feu figurent sur le tableau II

Largeur du halo (00ℓ) en fonction du rapport molaire $\frac{SiO_2}{NiO}$

Conditions : $\frac{SiO_2}{MgO + NiO} = 0{,}70$ ; température : 25°C ; $0 \leqslant \frac{MgO}{NiO} \leqslant 50$ ; pH = 10

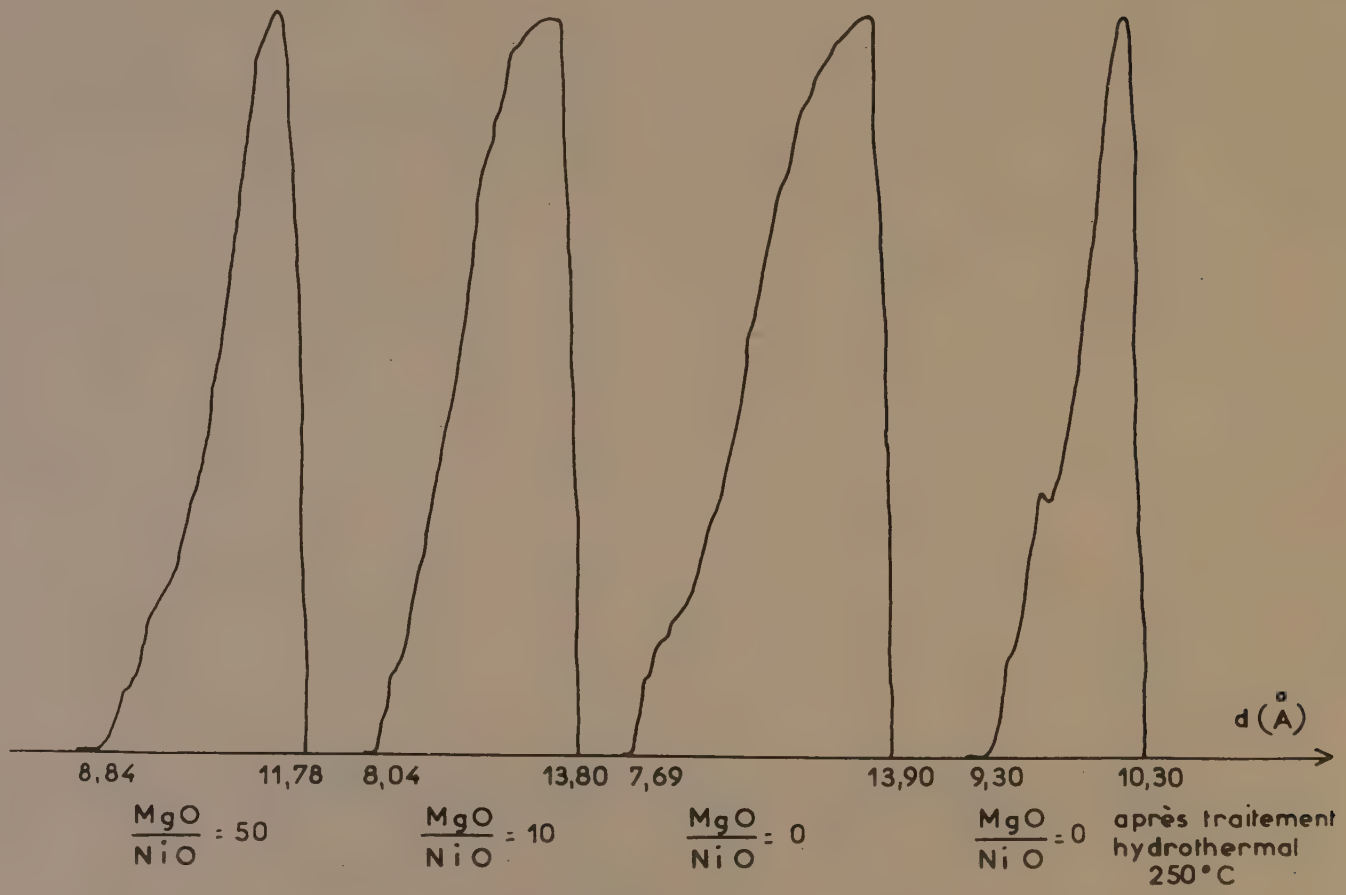



Figure II-4

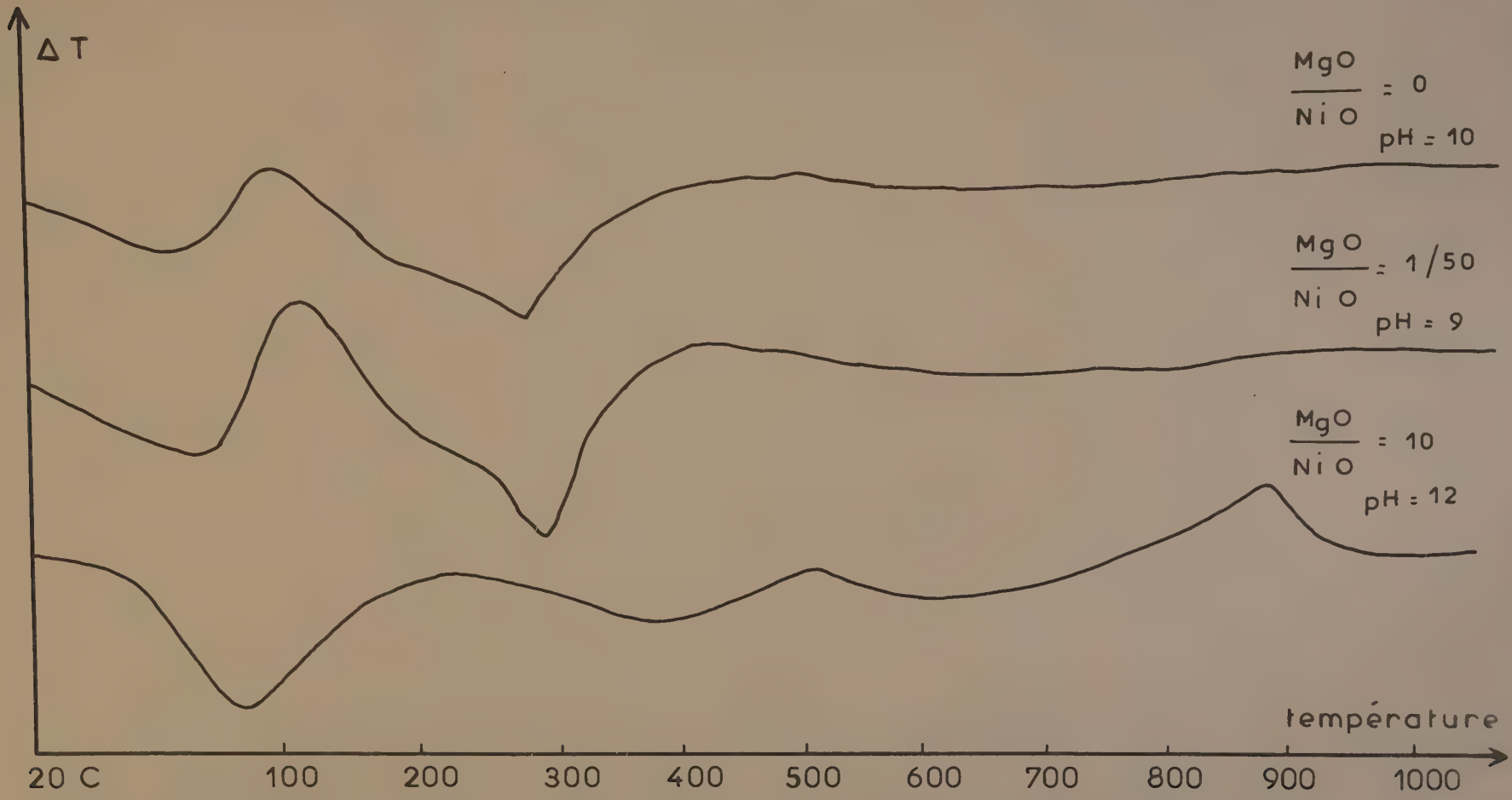



Figure II-5 :Courbes d'analyse thermique différentielle

Tableau $II_2$

| Précipité | $\frac{MgO}{NiO}$ = 10, pH=9 | $\frac{MgO}{NiO}$ = 1/50, pH=10 | $\frac{MgO}{NiO}$ = 0, pH=9 |
|---|---|---|---|
| Perte à 1000° C | 52,3 % | 28 % | 28 % |
| $SiO_2$ | 22,1 % | 19,5 % | 17,2 % |

Les très faibles quantités de produit dont nous disposions (une centaine de mg) ne nous ont pas permis de doser à la fois la silice, le nickel et le magnésium. Nous avons jugé plus intéressant de déterminer uniquement les teneurs en eau et silice, valeurs caractérisant parfaitement la cristallinité des produits. Cette remarque reste valable pour d'autres analyses rencontrées dans cette étude.

Les produits riches en magnésium (rapport molaire MgO/NiO élevé) contiennent plus de silice que les produits à forte teneur en nickel. Ce résultat est en accord avec l'étude de la raie (001) faite précédemment.

c) Interaction $SiO_2$ - MgO - NiO en présence de soude;

Caillère et Hénin (1958) avaient remarqué que le cation $NH_4^+$, sans doute à cause de son volume, semblait géner la formation d'un réseau phylliteux. C'est pourquoi nous avons repris les expériences précédentes en gardant les mêmes conditions opératoires, mais en prenant la soude comme agent alcalin. Cette base plus forte nous permet d'autre part de pousser l'investigation jusqu'à pH = 12.

α) Partie expérimentale:

La figure $II_6$ représente les courbes d'insolubilisation de la silice. Nous remarquons que jusqu'à pH = 10, elles sont semblables aux courbes obtenues avec l'ammoniaque (ch.II paragraphe $A_{Ib}$) mais au delà de cette valeur une partie de la silice repasse en solution. Ce phénomène illustre la fragilité du réseau silicaté formé.

β) Examen des produits :

- Diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction des rayons X sont identiques à ceux des produits synthétisés en milieu ammoniacal. Cependant les bandes sont moins larges prouvant ainsi que les produits sont mieux cristallisés; mais aucune raie supplémentaire n'apparait.

- Analyse chimique

Sur le tableau $II_3$ figurent les pertes à 1000°C et la teneur en silice de quelques précipités:

Tableau $II_3$

| Précipité | R=200,pH=10 | R=25,pH=11 | R=1/10,pH=11 | R=0,pH=10 |
|---|---|---|---|---|
| Perte à 1000°C | 32,6 % | 34,2 % | 28,3 % | 28,5 % |
| $SiO_2$ | 28,2 % | 21 % | 18,3 % | 18,2 % |

R = MgO/NiO molaire

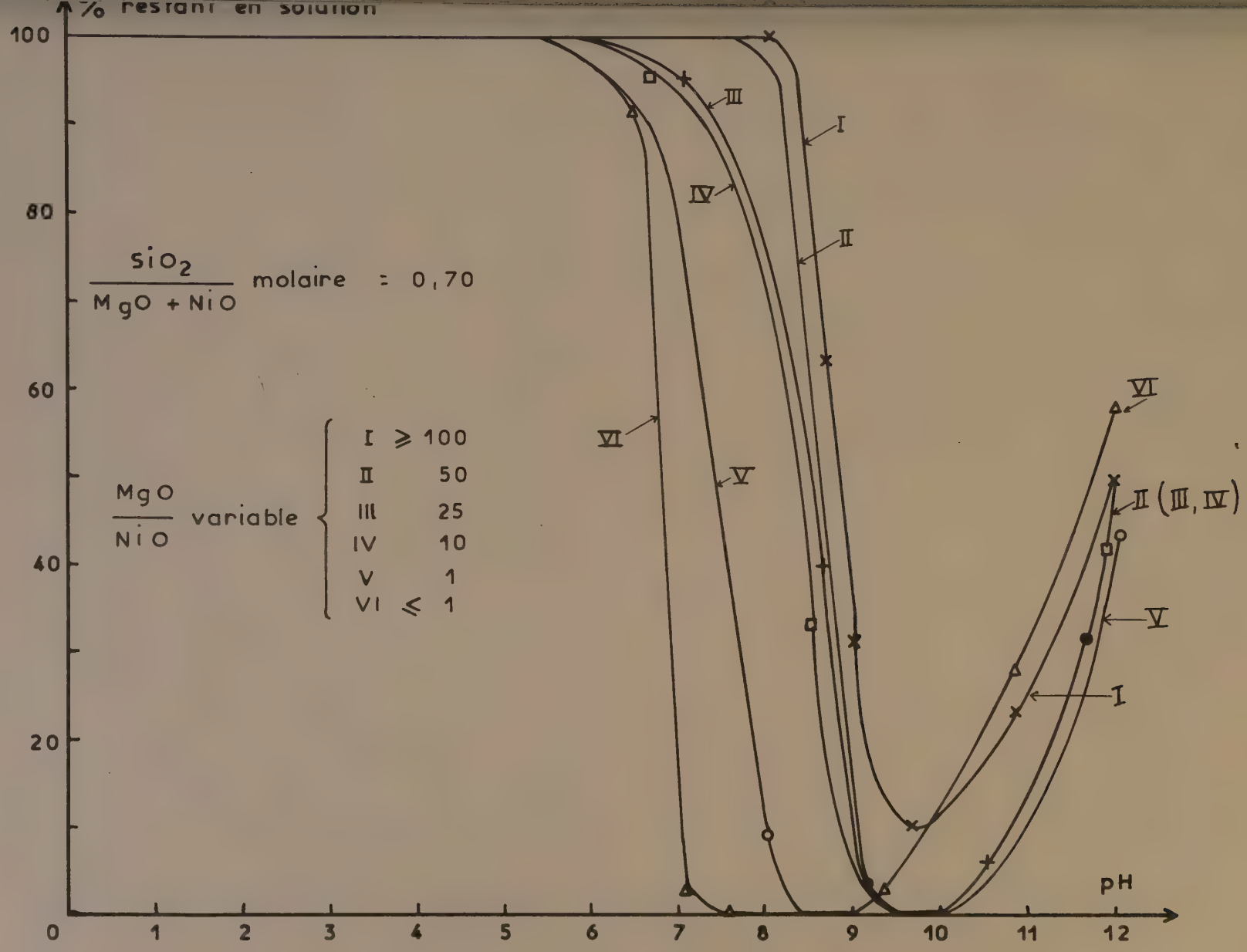



Figure II-6 : Courbes de précipitation de la silice en fonction du pH

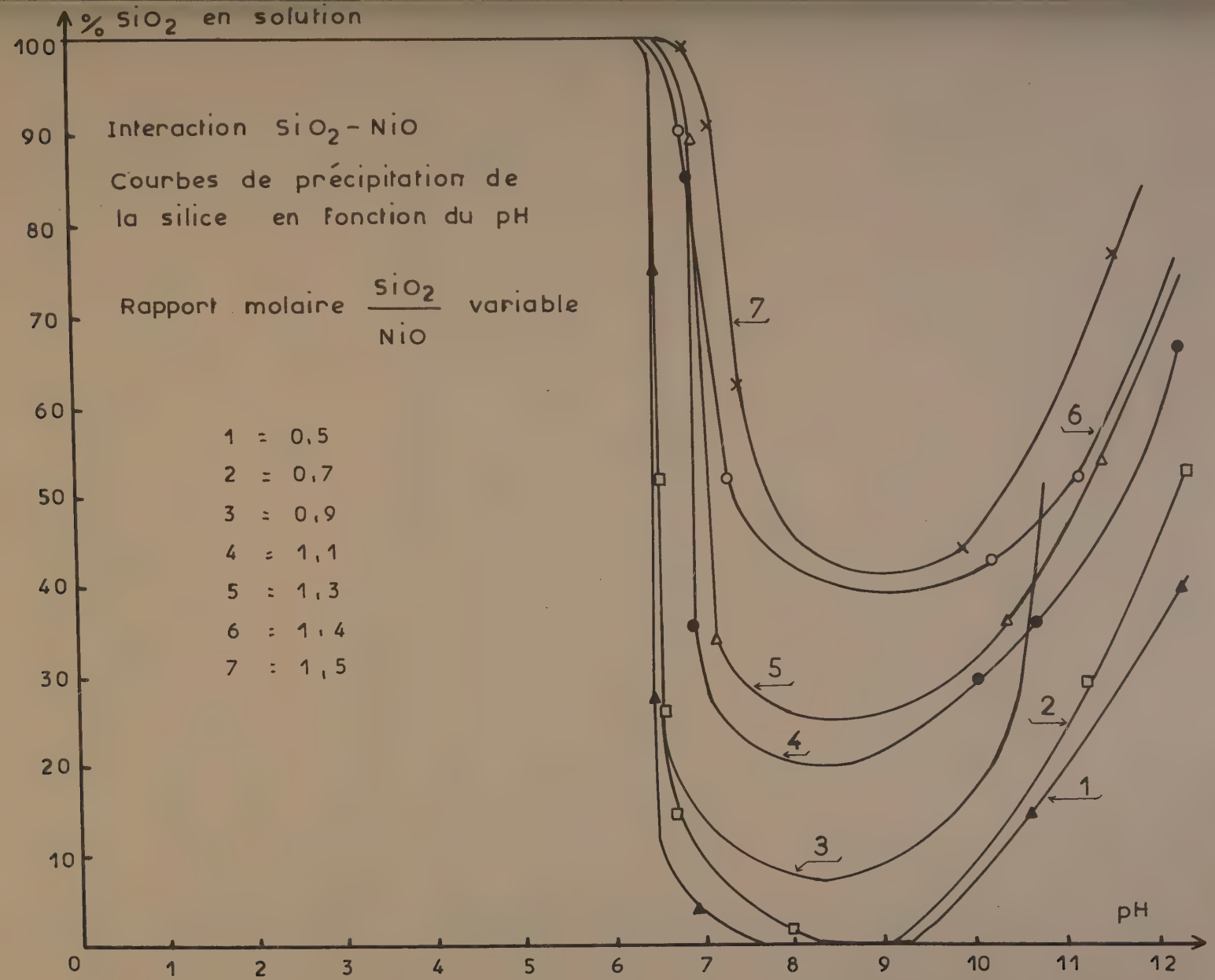

% $SiO_2$ en solution
Interaction $SiO_2$ - NiO
Courbes de précipitation de la silice en fonction du pH
Rapport molaire $\frac{SiO_2}{NiO}$ variable
1 = 0,5
2 = 0,7
3 = 0,9
4 = 1,1
5 = 1,3
6 = 1,4
7 = 1,5
pH

Figure II-7

Par comparaison avec les résultats précédents (chapitre II,A,1b) nous constatons que les produits synthétisés en milieu sodique contiennent plus de silice que ceux obtenus en milieu ammoniacal. L'analyse chimique confirme ainsi les observations faites sur la cristallinité des produits à partir des clichés R.X. L'ion $Na^+$ est un meilleur minéralisateur; nous l'avons conservé pour nos expériences ultérieures.

d) Interaction $SiO_2$ - NiO (en milieu sodique)

Les expériences précédentes ont montré que le nickel pouvait réagir sur la silice pour former une phyllite. Nous avons préparé une série d'expériences en absence totale de magnésium dans laquelle nous avons fait varier le rapport molaire $SiO_2/NiO$ de 0,5 jusqu'à 1,5. Pour chaque valeur de ce rapport le pH varie entre 6 et 12; le temps de contact solution-précipité étant de trois semaines.

Sur la figure $II_7$ sont représentées les courbes d'insolubilisation de la silice pour ces différentes séries. Nous voyons que les quantités de silice réagissant avec l'hydroxyde de nickel qui précipite dépendent des quantités d'ions $Ni^{++}$ présentes dans la solution. Une partie importante de la silice repasse en solution lorsque le pH est supérieur à 9.

Par diffraction des R.X., on constate que les produits présentent une cristallinité identique à ceux de la série précédente et que le rapport $SiO_2/NiO$ n'a que très peu d'influence sur la nature du produit formé.

- Influence du temps de contact solution-précipité

Il était intéressant de connaître l'influence du vieillissement sur l'évolution des produits. Dans trois erlenmeyers d'un litre, nous avons introduit 750 $cm^3$ d'une solution saturée en silice monomoléculaire et 23,6 $cm^3$ d'une solution titrée de chlorure de nickel (rapport molaire $SiO_2/NiO$ = 0,70); le pH a été fixé à la valeur 9 par addition de soude N/10.

Le précipité du premier essai a été centrifugé immédiatement après sa formation; le second est resté en contact avec la solution pendant 24 heures. Le dernier, enfin, n'a été séparé de la solution que trois semaines plus tard. L'examen par diffraction des rayons X nous donne des clichés rigoureusement identiques, ce qui nous permet de tirer deux conclusions:

1) L'insolubilisation de la silice se produit au moment de la précipitation de l'hydroxyde de nickel. Il ne peut pas y avoir greffage de la silice sur l'hydroxyde déjà formé car, dans ce cas, nous trouverions les raies de l'hydroxyde à côté de celles de la phyllite. Il s'agit donc d'une réaction en solution.

2) Les produits ainsi formés n'évoluent pas ou très peu. Dans nos conditions expérimentales le vieillissement des précipités n'apporte aucune amélioration sensible. Pareillement ces expériences ne nous permettent pas de préciser la nature du feuillet phylliteux formé (T.O. ou T.O.T.) C'est pourquoi nous avons traité un certain nombre de nos produits à l'autoclave.

e) Traitement à l'autoclave

Lorsqu'on traite les précipités obtenus à l'autoclave à 250°C sous la pression de vapeur d'eau correspondante, on assiste à un rétrécissement progressif des bandes de diffraction du réseau croisé et du halo central. La raie (001) évolue vers une valeur moyenne de $(9,8 \pm 0,5)$ Å (voir figure $II_5$). Dans le tableau $II_4$, nous comparons les raies d'un de nos produits avec celles d'un talc (Brindley 1951).

Tableau $II_4$

| Produit obtenu à pH = 12 | | $\frac{SiO_2}{MgO+NiO}$ = 0,7<br>MgO/NiO= 0 | Talc (Brindley 1951) | |
|---|---|---|---|---|
| I | d(Å) | Observations | I | d(Å) |
| 100 | 9,9 | | 70 | 9,3 |
| | | | 10 | 4,65 |
| 40 | 4,56 | fine | 80 | 4,57 |
| 20 | 3,18 | fine | 70 | 3,10 |
| | | | 60 | 2,60 |
| 80 | 2,65)<br>)2,63<br>2,53) | zône<br>+ raie fine | 100 | 2,48 |
| | | | 20 | 2,20 |
| | | | 10 | 2,10 |
| | | | 5 | 1,92 |
| | | | 20 | 1,86 |
| 10 | 1,78 | fine | 10 | 1,72 |
| | | | 5 | 1,67 |
| 50 | 1,55 | fine | 10 | 1,56 |
| 50 | 1,52 | fine | 70 | 1,52 |
| | | | 10 | 1,51 |
| | | | 10 | 1,46 |
| | | | 20 | 1,39 |
| 10 | 1,31 | fine | 10 | 1,33 |

Le feuillet phylliteux correspond donc à celui d'un talc. L'analyse chimique des précipités ainsi traités confirme nos hypothèses. (tableau $II_5$)

Tableau $II_5$

| Précipité | pH=11 MgO/NiO=0 | pH=9 MgO/NiO=1 | pH=10 MgO/NiO=1/10 | Talc nickélifère de Vato |
|---|---|---|---|---|
| Perte à 1000°C | 15,4 % | 17,0 % | 19,0 % | 12,8 % |
| $SiO_2$ | 44,5 % | 46,9 % | 45,8 % | 46,3 % |

En comparant ces valeurs à celles des tableaux $II_2$ et $II_3$ on remarque une forte augmentation de la teneur en silice. Il faut admettre une élimination de l'eau supplémentaire et une réorganisation du réseau de la phyllite.

Par traitement hydrothermal nous obtenons donc une phyllite T.O.T. Ce résultat est surprenant, car la phyllite qui cristallise est obtenue pour un rapport molaire $SiO_2/NiO+MgO=0,70$, valeur qui devrait plutôt favoriser la formation d'un feuillet T.O. (théoriquement ce rapport est de 0,66 pour un feuillet T.O. d'une phyllite trioctaédrique et 1,33 pour un feuillet T.O.T.) Une expérience de précipitation fractionnée nous a néanmoins permis de vérifier que c'est bien une phyllite T.O.T. qui prend immédiatement naissance dans le milieu de synthèse.

En effet, lorsqu'on ajoute à une solution saturée en silice monomoléculaire contenant du chlorure de nickel ($SiO_2/NiO = 0,70$) de petites quantités de soude décinormale et si on élimine au fur et à mesure les produits formés, il précipite d'abord une ébauche de phyllite, puis de l'hydroxyde de nickel quand toute la silice a disparu de la solution.

Nous prouvons ainsi que la silice réagit avec une certaine forme de nickel soluble pour former un feuillet phylliteux T.O.T. assez mal organisé et à couche octaédrique incomplète. Mais dès qu'il n'y a plus de silice, le nickel continue à précipiter sous forme d'hydroxyde.

A température ordinaire, la vitesse de recristallisation des produits est très lente; seul un traitement hydrothermal peut provoquer un réarrangement rapide des feuillets. Signalons, par ailleurs, que nous n'avons jamais noté la formation d'argile T.O. nickélifère, bien que la synthèse de ce type de phyllite ait déjà été réalisée au laboratoire.

II) Expériences à température voisine de 100°C

Caillère, Hénin et Esquevin (1958) ont synthétisé une antigorite (phyllite T.O.) contenant du nickel. Ces auteurs font bouillir sous reflux dans un ballon en verre de silice, une solution d'acétate de nickel contenant du chlorure de magnésium et divers électrolytes.

Selon les conditions opératoires, ils synthétisent une antigorite, un talc ou une montmorillonite nickélifères. La silice nécessaire à la formation des feuillets provient de la dissolution des parois du ballon. Caillère et Hénin ont étudié le rôle fondamental joué par les électrolytes et celui, moins important semble-t-il, du pH. Leurs expériences montrent que la nature de l'argile formée dépend essentiellement de la dissolution des parois du ballon, c'est-à-dire du pH.

Le rapport $SiO_2/NiO$ est variable: nul au début de l'expérience, il croit lorsque la silice passe en solution.

Nous nous sommes proposés d'examiner en détail le rôle joué par le rapport $SiO_2/NiO$ et nous avons repris les expériences de Hénin, Caillère et Esquevin en partant de solutions déjà saturées en silice monomoléculaire. Dans ces conditions, nous fixons le rapport $SiO_2/NiO$ au départ et l'apport en silice provenant de la dissolution des parois devient négligeable. Suivant les essais, nous avons fait varier ce rapport de 0,45 jusqu'à 2,28, ce qui nous permettait d'étudier à la fois les domaines de formation d'un feuillet T.O. et T.O.T.

Tableau $II_6$

| $\frac{SiO_2}{NiO}$ | 0,45 | 0,57 | 0,70 | 1,14 | 2,28 |
|---|---|---|---|---|---|
| Produit formé | antigorite | antigorite | antigorite | talc | talc |
| pH de la solution | 5,30 | 5,25 | 5,20 | 5,20 | 5,20 |

α) Diffraction des rayons X

Sur la figure $II_8$, nous avons représenté quelques clichés de diffraction des rayons X enregistrés lors de ces essais. Elle nous permet de suivre l'évolution de la raie (001) lorsque le rapport $SiO_2/NiO$ augmente.

Le premier est celui d'un produit synthétisé pour un rapport molaire $SiO_2/NiO = 0,45$. Il s'agit d'une antigorite bien cristallisée. Sur le second ($SiO_2/NiO = 0,70$) la raie à 7Å

$\frac{SiO_2}{NiO} : 0,45$

$\frac{SiO_2}{NiO} : 0,70$

$\frac{SiO_2}{NiO} : 1,14$

$\frac{SiO_2}{NiO} : 2,28$

Figure II-8

est toujours très nette, mais déjà apparait un halo aux environs de 10 Å. Pour les deux derniers enfin ($SiO_2/NiO$ = 1,14 et 2,28) la raie à 7 Å a entièrement disparu et seul subsiste un halo vers 10 Å; les produits correspondants sont des talcs. Mais le fait important à signaler est que durant toutes ces expériences le pH est resté constant prouvant ainsi que seul le rapport $SiO_2/NiO$ est fondamental.

β) Analyse chimique

L'analyse chimique des produits confirme les résultats de la diffraction des rayons X, à savoir une augmentation de la teneur en silice (% en poids) lorsque le rapport $SiO_2/NiO$ croit. (Tableau $II_7$)

Tableau $II_7$

| $\frac{SiO_2}{NiO}$ | 0,45 | 0,70 | 1,14 | 2,28 | Népouite de Thio | Talc nickélifère de Vato |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Perte à 1000° C | 15,15% | 14,9% | 13,1% | 15,4% | 14% | 12,8% |
| Teneur en $SiO_2$ | 32 % | 35 % | 40,5% | 43,2% | 41,17% | 46,3% |

Au cours de ces expériences à l'ébullition, nous avons donc remarqué que les phyllites à 7 Å se forment plus facilement que les phyllites à 10 Å. Elles sont également mieux cristallisées. Il semble qu'en présence de fortes quantités de silice, la phyllite ait davantage de difficultés à bien cristalliser, même à une température voisine de 100° C.

III) Conclusion

Comme le prouvent les observations géologiques et les résultats de laboratoire, le cation $Ni^{++}$ peut réagir avec la silice pour donner une phyllite T.O. ou T.O.T. Néanmoins, le réseau bidimensionnel du feuillet est désorganisé lorsqu'on le compare à celui des argiles purement magnésiennes, bien que les rayons ioniques des cations $Mg^{++}$ et $Ni^{++}$ soient très voisins ($R_{Mg^{++}}$ = 0,65 Å; $R_{Ni^{++}}$ = 0,69 Å).

Pour préciser davantage ces observations, nous avons abordé l'étude de la réactivité du cation $Cu^{++}$ vis-à-vis de la silice. Ce cation à l'instar de $Ni^{++}$ et $Mg^{++}$ présente une charge 2+ et un rayon ionique de 0,70 Å.

B) Interaction $SiO_2$ - CuO - MgO

Les silicates naturels de cuivre sont assez rares; le chrysocolle ($CuSiO_3$, $nH_2O$) et le dioptase ($Cu_3(Si_3O_9)$, $3H_2O$) sont les plus connus. La seule phyllite cuprique citée par Brown est la medmontite décrite par Chukhrov et Anasov (1950) de composition:

$$0{,}18\ Al_2O_3,\ 0{,}43\ CuO,\ SiO_2,\ 1{,}9\ H_2O.$$

C'est une montmorillonite voisine de la saponite, argile trioctaédrique T.O.T. avec remplacement en couche tétraédrique et à équidistance variable.

La synthèse de silicates hydratés de cuivre semble être extrêmement délicate. Pierre Tartre en 1964 a été le premier à obtenir du chrysocolle au laboratoire. Ce silicate se forme par voie humide à partir d'un mélange d'oxyde de cuivre CuO, de silice et d'acétate d'ammonium par traitement à 120° C en tube scellé pendant trois ans. Aucune étude sur la synthèse de silicates de cuivre, notament de phyllites, à température ordinaire n'est connue. C'est pourquoi nous avons repris les expériences faites sur le nickel en le remplaçant dans nos solutions de silice par le cation $Cu^{++}$.

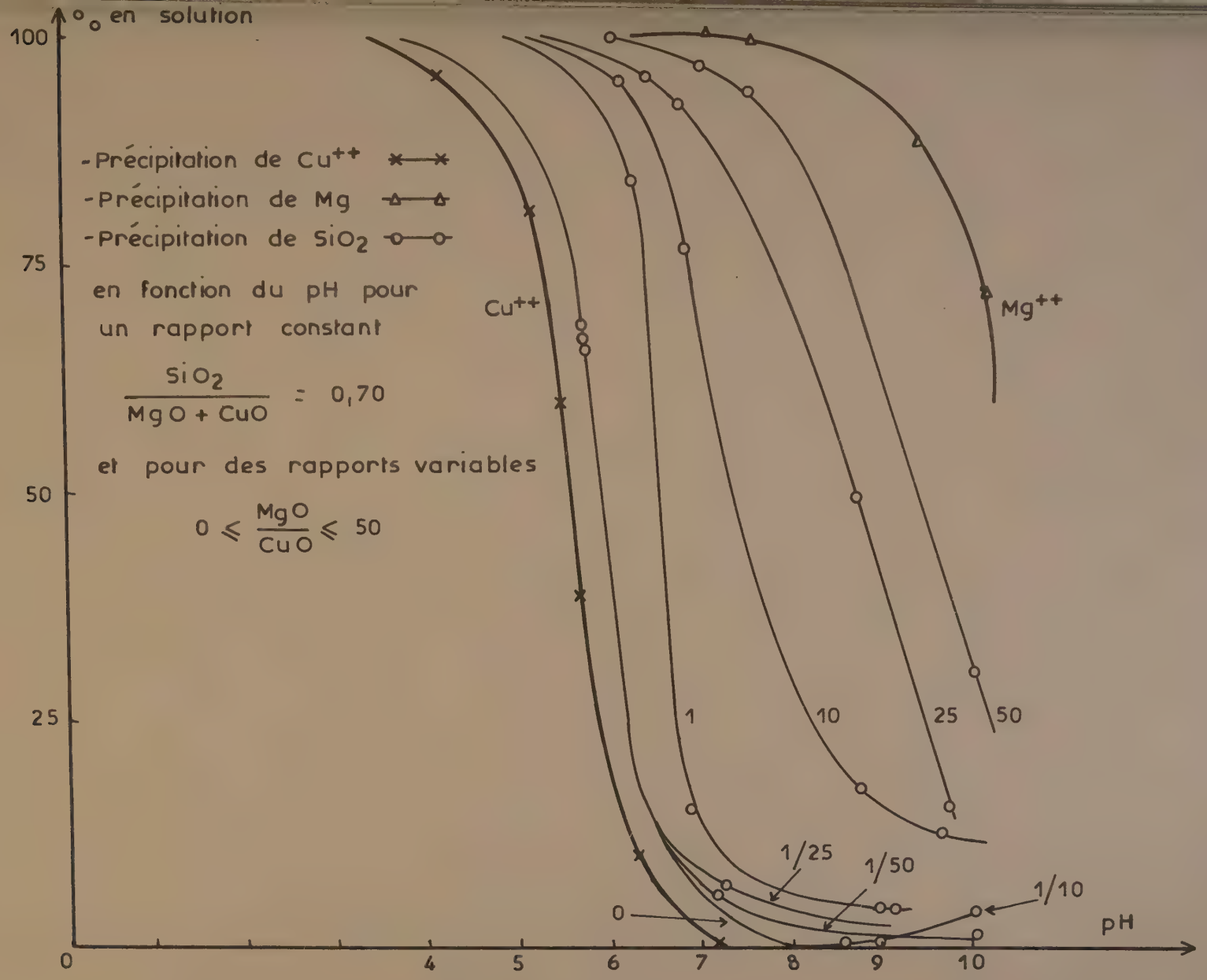



Figure II-9 : Courbes d'insolubilisation de la silice en fonction du pH

I) Partie expérimentale:

Comme pour le cation $Ni^{++}$ nous avons fixé le rapport molaire $SiO_2/MgO+CuO$ à la valeur 0,70 et fait varier le rapport molaire MgO/CuO de 0 à 50. Le temps de contact solution-précipité est de trois semaines et l'agent précipitant l'ammoniaque N/10.

- Mode opératoire:

Dans des erlenmeyers d'un litre, nous avons introduit 700 $cm^3$ d'une solution saturée en silice monomoléculaire et des quantités variables d'une solution titrée de chlorure de cuivre ($VCuCl_2$ <20 $cm^3$) et de chlorure de magnésium ($VMgCl_2$ <19,6 $cm^3$). Nous avons donné au rapport molaire MgO/CuO les valeurs 0, 1/50, 1/25, 1/10, 1, 10, 25 et 50 et au pH 6,7, 8 et 10.

Après trois semaines, les précipités formés sont centrifugés, lavés, séchés à l'étuve à 40°C, puis examinés selon les techniques habituelles.

Dans les solutions, on dose les quantités de silice, cuivre et magnésium restantes.

Sur la figure $II_9$ sont représentées les courbes d'insolubilisation de la silice pour ces différentes séries; en traits forts figurent celles du magnésium et du cuivre pour leur concentration maximale en solution.

Comme pour les expériences avec $Ni^{++}$, nous remarquons le déplacement des courbes d'insolubilisation de la silice vers les pH acides lorsque les quantités de cation $Cu^{++}$ augmentent.

Afin de préciser si la molécule $Si(OH)_4$ s'est combinée avec l'hydroxyde précipité ou si elle est absorbée, nous avons analysé les produits formés par diffraction des rayons X. Cet examen nous a permis d'établir le tableau $II_8$ dans lequel nous avons délimité plusieurs domaines.

Chacun de ces domaines correspond à la formation d'un précipité bien défini. Nous les examinerons en détail en étudiant spécialement la nature des produits formés.

Tableau $II_8$

| MgO/CuO | 5,65<pH<6,30 | 6,70<pH<7,26 | 7,30<pH<9,1 | 9,60<pH<10,15 |
|---|---|---|---|---|
| 50 | | Amorphe | Amorphe | Phyllite Mg |
| 25 | Amorphe | Amorphe | Amorphe | Phyllite Mg |
| 10 | Amorphe | Amorphe | Amorphe (début de cristallis) | Phyllite Mg |
| 1 | Brochantite + réseau croisé | chrysocolle | chrysocolle | Phyllite Mg |
| 1/10 | Brochantite + réseau croisé | chrysocolle + buttgenbachite | ténorite | ténorite |
| 1/25 | Brochantite + réseau croisé | buttgenbachite | ténorite | ténorite |
| 1/50 | Brochantite + réseau croisé | buttgenbachite | ténorite | ténorite |
| 0 | Brochantite + réseau croisé | buttgenbachite | ténorite | ténorite |

1) Domaine: MgO/CuO>1 et pH>9,60

α) Diffraction des rayons X

Dans ce domaine se forme une phyllite magnésienne caractérisée par son réseau croisé. Dans le tableau $II_9$ nous comparons les clichés R.X. d'un produit synthétisé à pH = 10 pour un rapport molaire MgO/CuO = 1 et celui d'une montmorillonite trioctaédrique du sol.

Tableau $II_9$

| Produit synthétique $\frac{MgO}{CuO}=1$ pH=10 | | | Montmorillonite trioctaédrique du sol (Brindley 1951) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | Observations | I | d(Å) | I | Indices |
| 8,12 | halo central | 100 | 8 à 10 | F | |
| 4,73)<br>4,40) | bande large | 40 | 4,49 | tf | 11,02 |
| 4,20)<br>3,30) | bande large | 80 | 3,03 | f | |
| 2,71)<br>2,44) | bande large | 80 | 2,64 | m.large | 13,02 |
| | | | 2,29 | tf | 22,04 |
| | | | 1,73<br>1,67 | tf | 31,15,24 |
| 1,55 | raie large | 60 | 1,53<br>1,48 | m<br>f | 33,06 |
| 1,32 | raie large | 10 | 1,32 | f | 26,40 |

Comme dans le cas du nickel, les produits présentent les bandes larges d'un réseau croisé (hk) et deux zônes (001). Ce sont des produits du type montmorillonitoïde magnésien.

β) Analyse chimique:

Dans le tableau $II_{10}$ figurent les résultats du dosage de la silice et de la perte à 1000° C de deux produits de ce domaine.

Tableau $II_{10}$

| Précipité | pH=10, MgO/CuO=50 | pH=10, MgO/CuO=25 |
|---|---|---|
| Perte à 1000°C | 30,6 % | 29,8 % |
| Teneur en silice | 42,2 % | 38,6 % |

Comme pour leurs homéotypes nickélifères, ils présentent un excès d'eau et un défaut en silice.

γ) Analyse thermique différentielle:

Sur la figure $II_{10}$ sont représentées les courbes d'analyse thermique différentielle de deux produits obtenus à pH=10 pour des rapports molaires MgO/CuO égaux à 50 et à 1.

Les courbes présentent plusieurs pics:

- un pic endothermique important situé à 100°C qui correspond au départ de l'eau absorbée dans la structure.
- un pic exothermique important vers 750°C dû à la formation d'enstatite ($MgSiO_3$). La grandeur de ce pic est liée à la présence de quantités importantes de magnésium dans nos produits (Rapports molaires MgO/CuO élevés).
- deux pics exothermiques vers 580°C et 650°C qui n'apparaissent que pour le produit riche en cuivre. Nous les rattacherons donc à la présence de ce cation dans nos produits.

Pourtant, il ne nous a pas été possible de préciser si le cuivre était inclus dans la structure ou simplement absorbé. En effet, tout traitement de ces produits à l'autoclave provoque la formation d'oxyde CuO. Une réorganisation de la structure par chauffage n'est donc pas possible.

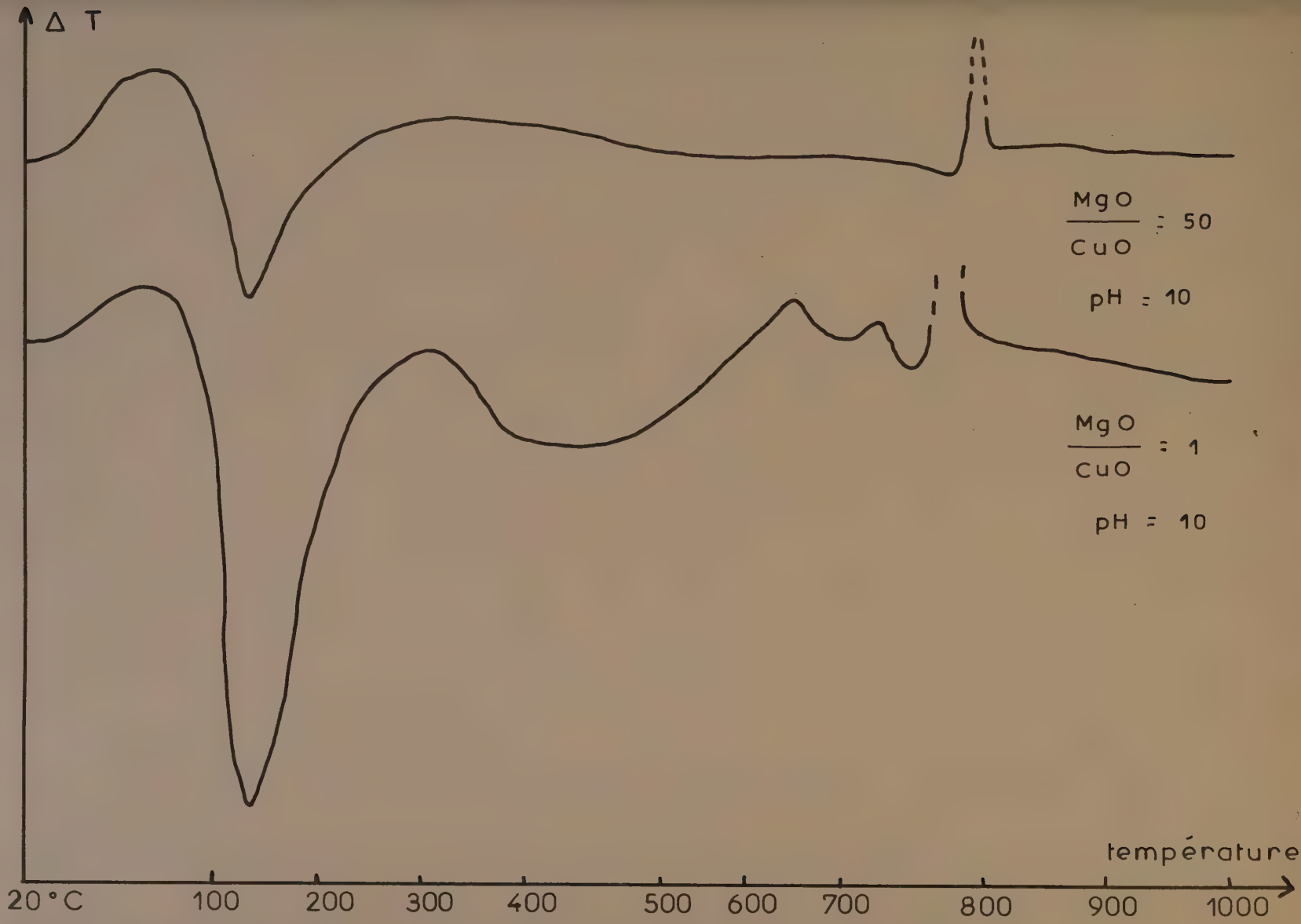



Figure II-10 : Courbes d'analyse thermique différentielle

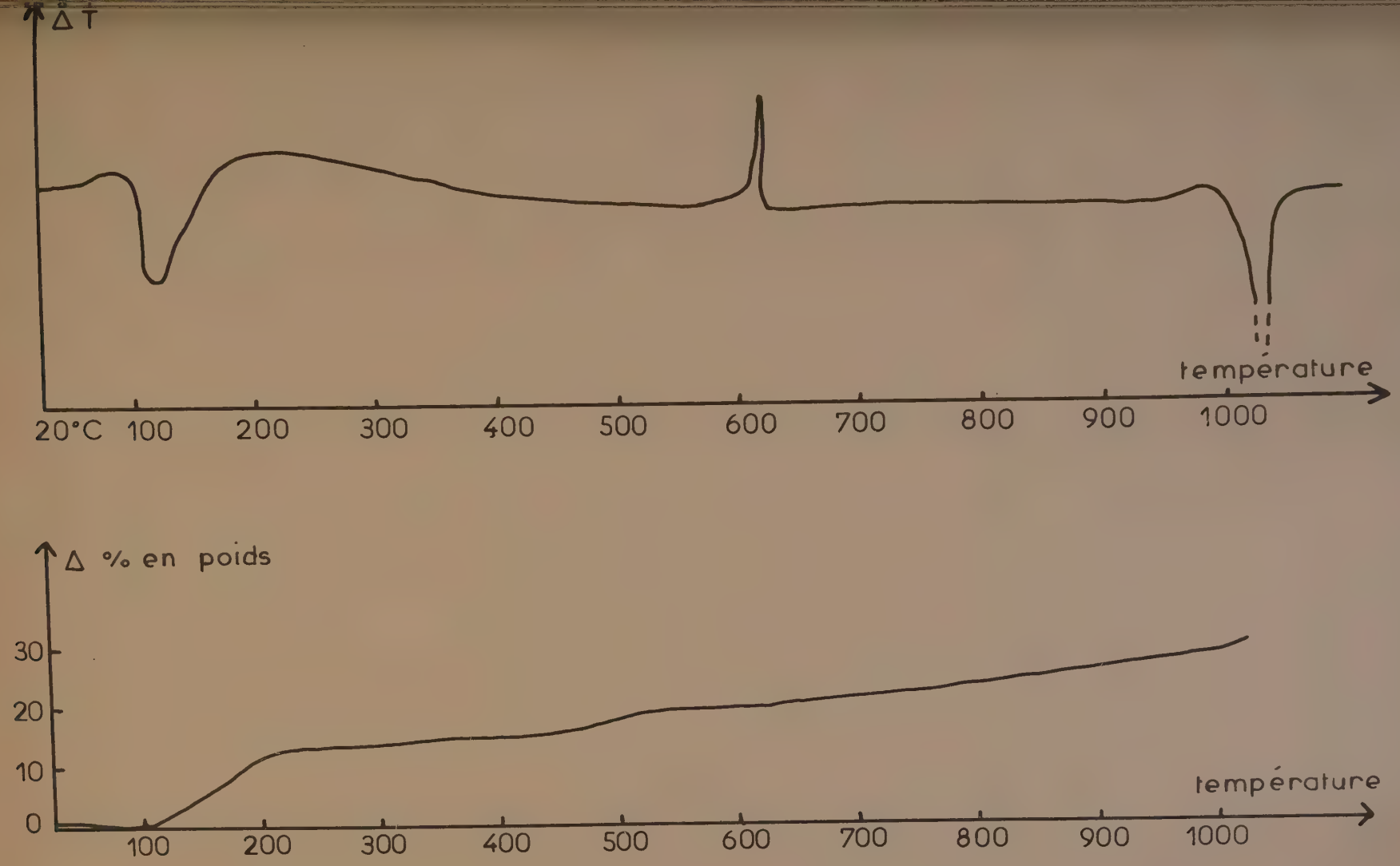



Figure II-11 : Courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique du produit synthétisé à pH = 6,80 $\frac{MgO}{CuO} = 1$

2) Domaine: MgO/CuO = 1, 7,30<pH<9,1 et 1 >MgO/CuO>0,1 et 6,70<pH<7,26

Dans ce domaine assez étroit se forme du chrysocolle dont la littérature donne pour formule $CuSiO_3$, $nH_2O$.

α) Diffraction des rayons X

Dans le tableau $II_{11}$, nous comparons les clichés de diffraction R.X. d'un chrysocolle naturel, d'une montmorillonite trioctaédrique du sol et de notre produit de synthèse.

Tableau $II_{11}$

| Précipité MgO/CuO=1, pH=8 | | Chrysocolle Naturel ASTM 11.322 | | Montmorillonite trioctaédrique du sol (Brindley 1951) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | Indices |
| 8,42 | mf | 8,3 | F | 8à10 | F | |
| | | 5,72 | mF | | | |
| 4,46) ) 4,46 3,77) | f | 4,43 | mF | 4,49 4,42 | mF mF | 11,02 |
| | | 3,57 | f | | | |
| 3,35 | f | | | | | |
| | | | | 3,03 | ttf | |
| 2,90 | TF | 2,92 | TF | | | |
| 2,64) ) 2,64 ) | mf | | | 2,64 | mf | 13,02 |
| ) 2,48 2,10) | | 2,49 | m | 2,29 | ttf | 22,04 |
| | | | | 1,73 | | ) |
| 1,65) ) 1,59) | mF | 1,64 | mf | 1,67 | ttf | )31,15,24 ) |
| | | | | 1,53 | mf | |
| | | | | | | 33,06 |
| 1,47 | F | 1,49 | TF | 1,48 | ttf | |
| 1,31 | f | 1,33 | f | 1,32 | tf | 26,40 |

Nous constatons que notre produit présente toutes les raies de diffraction du chrysocolle mais aussi les bandes de diffraction d'un réseau bidimensionnel de phyllite T.O.T.

β) Analyses thermiques: (A.T.D. et A.T.G.)

Sur la figure $II_{11}$ sont représentées les courbes A.T.D. et A.T.G. du produit synthétisé à pH = 6,80 pour un rapport molaire MgO/CuO = 1.

On relève sur la courbe d'analyse thermique différentielle plusieurs pics:

- Un pic endothermique à 130° C qui correspond au départ d'eau absorbée.

- Deux pics exothermiques, l'un à 630° C que l'on retrouve dans tous les produits riches en cuivre; il s'agit probablement de la formation de ténorite CuO (Mackenzie 1957) et l'autre, plus faible, vers 950° C.

- Un pic endothermique à 1060° C.

L'analyse thermogravimétrique nous permet de chiffrer à 30,6 % la perte de poids entre 30° C et 1020° C, dont la majeure partie se situe entre 100 et 150° C. Signalons l'existence de trois autres accidents beaucoup plus faibles pour des températures de 180° C, 290° C et 530° C.

Les courbes A.T.D. et A.T.G. du chrysocolle décrites par Mackenzie ne font apparaître qu'un départ d'eau vers 100° C mais cet auteur signale que la composition variable de ce minéral change très souvent l'allure des courbes.

Les produits après chauffage sont formés par un mélange de ténorite, de cristobalite, de quartz α et d'enstatite.

γ) Analyse chimique:

L'analyse chimique du précipité obtenu à pH=8,8 pour un rapport molaire MgO/CuO = 1 donne les résultats suivants: perte à 1000° C = 25 % et teneur en silice = 39 %.

δ) Microscopie et microdiffraction électroniques:

L'examen au microscope électronique des produits de ce domaine, nous montre l'existence de trois types de cristaux:

- Une matrice abondante (figure $II_{12}$) assez mal cristallisée, formée de plaquettes pseudo-hexagonales. Par microdiffraction, on observe un réseau hexagonal.

- Des fibres minces (figure $II_{13}$): leur aspect est caractéristique et la microdiffraction nous a permis de calculer le paramètre selon l'axe de la fibre. Il vaut 5,19 Å, ce qui nous permet d'affirmer qu'il s'agit de sépiolite. (c = 5,3 Å. Brown 1961)

- Des fibres plus épaisses (figure $II_{14}$) dont le paramètre selon l'axe de fibres est égal à environ 2,07 Å. Elles n'ont pas pû être identifiées.

Pour le calcul des paramètres selon l'axe des fibres, il a fallu étalonner le microscope électronique. Nous avons effectué, sous les mêmes conditions opératoires, une microdiffraction d'étain β. En mesurant le diamètre du 7e anneau (d(301)) correspondant à d = 1,659 Å, on obtient la valeur de la constante K de l'appareil figurant dans la relation: $d_{pqr} \times 1/2 = K$, où 1/2 est le rayon des anneaux Debye-Scherrer. Nous avons également vérifié l'équidistance des plans (301) de l'étain au moyen d'un cliché de diffraction de rayons X.

Signalons que, par diffraction des rayons X, il ne nous avait pas été possible de déceler la présence de sépiolite et de la substance inconnue; leurs proportions dans le produit étant trop faibles.

La matrice formée de cristaux pseudo-hexagonaux semble constituée uniquement de chrysocolle. En effet, nous avons envisagé la possibilité d'un mélange de chrysocolle et de phyllite T.O.T. purement magnésienne, mais une étude approfondie a montré que la matrice, bien qu'assez mal cristallisée, était homogène.

Les analogies de structures et les conditions très voisines de synthèse nous permettent ainsi de considérer le chrysocolle comme l'homéotype cuprifère d'une phyllite T.O.T. magnésienne.

Par des études structurales sur le chrysocolle naturel, Chuckhrov et Anasov (1950) étaient arrivés à la même conclusion. Plusieurs raisons avaient incité ces auteurs à placer le chrysocolle dans la famille des montmorillonites: le cliché de diffraction des rayons X, l'existence de minéraux intermédiaires entre la montmorillonite et le chrysocolle (medmontite), la présence de molécules d'eau, l'aspect des cristaux (tubes).

Chuckhrov et Anasov pensent que les ions $Cu^{++}$ se trouvent en position octaédrique et donnent pour formule du chrysocolle

$$Cu_3(OH)_2, Si_4O_{10}, nH_2O \text{ ou } Cu_{3,5}(OH)_2(AlSi_3)O_{10}, nH_2O.$$

Remarque: Nos produits ne gonflent pas au glycérol et ne présentent pas une équidistance variable entre feuillets. Cette différence de comportement classe le chrysocolle dans la famille des phyllites à 10 Å mais on ne peut pas l'assimiler à une argile de type montmorillonite.

En 1963, Martinez a publié la courbe d'analyse thermique différentielle d'un chrysocolle naturel. Elle comporte trois pics endothermiques (50 à 175°C, 350 à 650°C et 980 à 1100°C) et deux pics exothermiques (685 à 695°C et 935 à 950°C) ce qui correspond tout à fait à nos propres résultats.

Par des traitements thermiques et hydrothermaux nous avons pensé améliorer la structure de nos produits. Malheureusement ils se transforment très rapidement en oxyde CuO, la ténorite, et en silice amorphe. Signalons que Rankama (1950) avait observé un phénomène naturel analogue: la formation de ténorite par lessivage de chrysocolle.

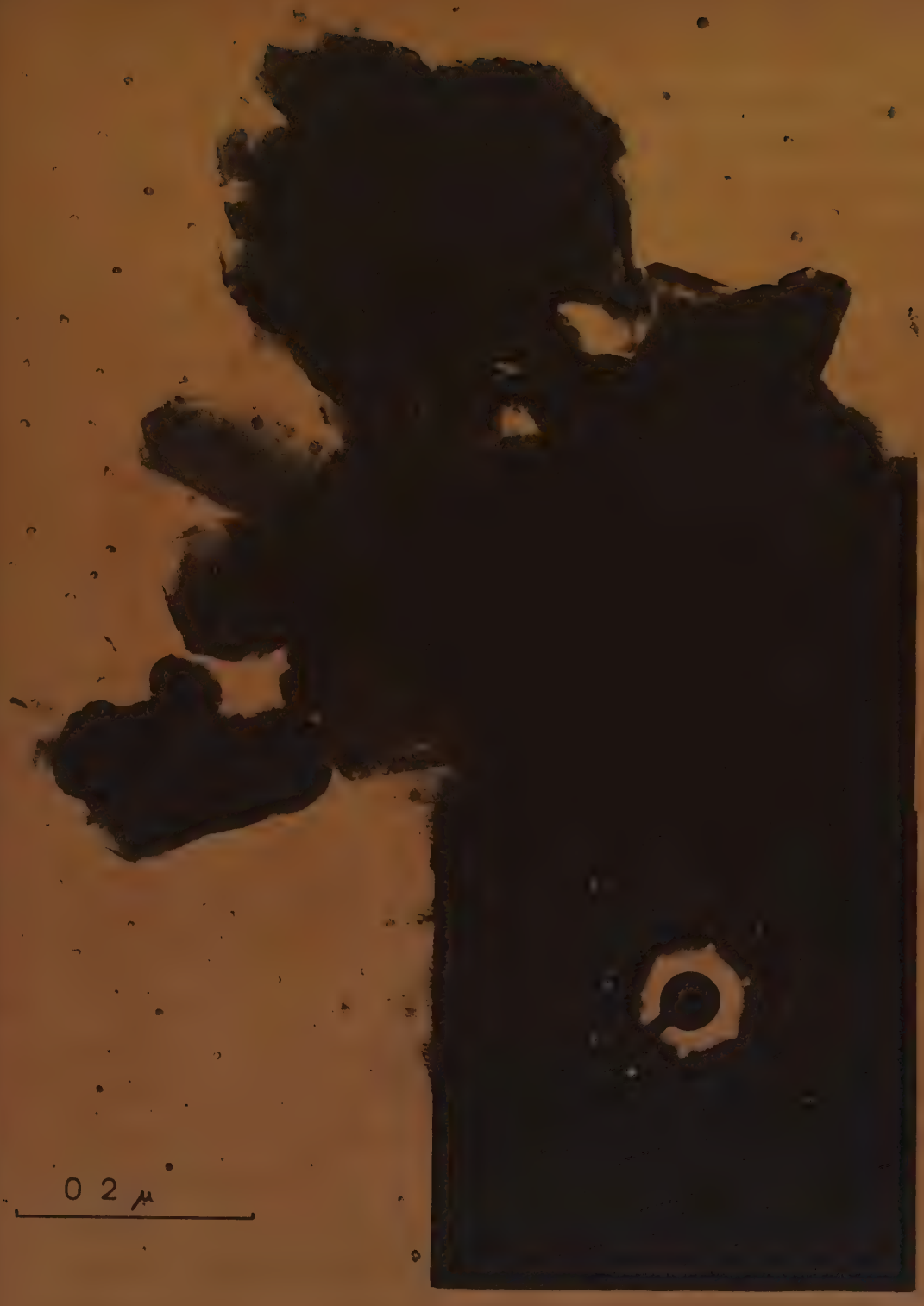



Figure II-12

Figure II-13

Figure II-14

Les produits formés dans ce domaine peuvent donc être considérés comme des phyllites T.O.T. à base de cuivre et riches en magnésium. Leurs clichés R.X. présentent une grande analogie avec celui du chrysocolle. Aussi serait-il logique de considérer le chrysocolle comme une phyllite cuprifère T.O.T. non gonflante.

3) Domaine: $0 < MgO/CuO < 0,1$ $7,3 < pH < 10,15$

On se trouve dans le domaine de stabilité de la ténorite qui est le terme final de la décomposition du chrysocolle.

4) Domaine: $MgO/CuO < 1$ et $5,65 < pH < 6,30$

$MgO/CuO < 1,25$ et $6,70 < pH < 7,26$

Les produits obtenus dans ce domaine sont bien cristallisés et présentent des clichés de diffraction des rayons X analogues à ceux de la brochantite ($CuSO_4$, $3Cu(OH)_2$) et de la buttgenbachite ($2\ CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $16\ Cu(OH)_2$, $2\ H_2O$) sels basiques de cuivre.

α) Diffraction des rayons X

Dans le tableau $II_{12}$ nous comparons les clichés de diffraction des rayons X de deux de nos produits à ceux de la brochantite et de la buttgenbachite (ASTM 13-398 et 8-130)

(voir page 54)

La ressemblance entre les clichés pris deux par deux est tout à fait frappante. Pourtant il est exclu que nos produits puissent contenir des ions sulfates et nitrates étant donné que les synthèses furent réalisées en absence de ces anions.

Tableau $II_{12}$

| Produit synthétique I pH=6 MgO/CuO=1/50 | | Buttgenbachite ASTM 8-136 | | Produit synthétique II MgO/CuO=1/25 pH=8 | | Brochantite ASTM 13-398 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 13,8 | 100 | 13,7 | 100 | 7,86 | 5 | 7,80 | 8 |
| 7,93 | 100 | 7,95 | 100 | 6,44 | 30 | 6,38 | 40 |
| | | | | 5,37 | 30 | 5,36 | 40 |
| 5,50 | 40 | 5,51 | 50 | 5,18 | 1 | 5,15 | 6 |
| 5,18 | 50 | 5,20 | 70 | 4,92 | 1 | 4,93 | 6 |
| 4,58 | 40 | 4,59 | 60 | 3,91 | 50 | 3,90 | 85 |
| 4,31 | 50 | 4,35 | 50 | 3,20 | 20 | 3,19 | 40 |
| 3,97 | <1 | 3,98 | 20 | 3,03 | 1 | 3,03 | 1 |
| 3,78 | 50 | 3,82 | 60 | 2,92 | 10 | 2,92 | 20 |
| 3,44 | 30 | 3,44 | 60 | 2,82 | 1 | 2,81 | 4 |
| 3,20 | 60 | 3,27 | 80 | 2,68 | 40 | 2,68 | 50 |
| 2,82 | <1 | 2,85 | 10 | 2,61 | 10 | 2,60 | 18 |
| 2,74 | 60 | 2,75 | 100 | 2,53 | 100 | 2,52 | 100 |
| 2,61 | 30 | 2,61 | 60 | 2,47 | 100 | 2,46 | 10 |
| 2,50 | 40 | 2,51 | 80 | 2,38 | 5 | 2,38 | 14 |
| 2,30 | <1 | 2,38 | 40 | 2,32 | 5 | 2,30 | 8 |
| 2,28 | 90 | 2,30 | 100 | 2,27 | 1 | 2,27 | 14 |
| 2,25 | 10 | 2,26 | 50 | 2,19 | 10 | 2,19 | 14 |
| 2,19 | 10 | 2,20 | 50 | 2,13 | 40 | 2,14 | 10 |
| | | | | 2,09 | 5 | 2,08 | 8 |
| | | | | 2,01 | 5 | 2,02 | 8 |

Dans le tableau $II_{13}$ nous comparons les compositions chimiques de nos produits à celles des deux sels basiques.

Tableau $II_{13}$

| | Produit I | Buttgenbachite | Produit II | Brochantite |
|---|---|---|---|---|
| CuO | 51 % | 73,6 % | 50,2 % | 70,5 % |
| $H_2O$ | 23,4 % | 13,5 % | 27,6 % | 12 % |
| $SiO_2$ | 24 % | | 22,7 % | |
| $Cl^-$ | 1 % | 6,9 % | - | |
| $SO_4^{--}$ | - | - | - | 21 % |
| $NO_3^-$ | - | 6,04 % | - | |

Nous pouvons donc considérer nos précipités comme deux produits nouveaux, homéotypes silicatés de la brochantite et de la buttgenbachite, dans lesquels l'anion $SiO_4^{4-}$ jouerait le rôle des ions sulfates ou nitrates.

Par une étude structurale, nous avons essayé d'établir la formule de ces nouvelles substances.

Etude structurale:

α) Précipité I: (buttgenbachite)

Il existe deux sels basiques isomorphes présentant des clichés de diffraction des rayons X très voisins. Ce sont la buttgenbachite $2CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $16Cu(OH)_2$; $2H_2O$ et la connellite $2CuCl_2$, $CuSO_4$, $16Cu(OH)_2$, $2H_2O$; tous deux cristallisent dans le système hexagonal et leurs paramètres sont $a_o = 15,82$ Å et $c_o = 9,14$ Å.

On sait que ce sont les atomes les plus volumineux qui constituent la charpente du réseau. Dans les cavités créées par ces ions se logent les atomes plus petits.

Dans le cas de ces sels basiques ce sont d'une part les hydroxyles $OH^-$ et d'autre part les anions $Cl^-$ $NO_3^-$ et $SO_4^{--}$ qui définissent la structure de la maille. Les anions $NO_3^-$, $SO_4^{--}$ peuvent remplacer un nombre d'anions $OH^-$ équivalent à leur charge: deux pour $SO_4^{--}$, un seul pour $NO_3^-$ et $Cl^-$. En faisant la somme des hydroxyles et des anions volumineux, on constate qu'il existe 40 emplacements privilégiés dans la maille.

D'après nos analyses chimiques, nous aurions dans notre produit 12 atomes $Si^{4+}$ pour 19 atomes de cuivre. Il y a donc un excédent d'atomes de silicium et il est permis de penser qu'une partie des molécules $SiO_2$ dosées se trouve hors structure.

Nous avons donc repris les expériences de synthèse en augmentant progressivement les quantités de cuivre par rapport à la silice. (Rapport molaire $CuO/SiO_2 = 8$). On précipite dans ces conditions un produit présentant un cliché de diffraction de rayons X identique à celui de la buttgenbachite et dont la composition en poids est la suivante:

$CuO = 65,5\ \%$; $SiO_2 = 6,2\ \%$; $H_2O = 28,3\ \%$.

Ce produit contient beaucoup d'eau, mais seulement deux atomes $Si^{4+}$ pour 19 atomes $Cu^{++}$.

Nous pouvons dans ce cas proposer une formule du type $Cu_{19}(SiO_4)_2\ (OH)_{30},\ 2H_2O$.

Cette formule paraît satisfaisante si l'on admet que l'anion $SiO_4^{4-}$ joue le rôle de quatre groupements $OH^-$; le motif élémentaire possède ainsi 40 groupes hydroxyles pour 19 atomes de cuivre comme dans la buttgenbachite.

β) Précipité II (Brochantite)

Selon Wyckoff la brochantite possède une symétrie monoclinique et sa maille élémentaire est formée par quatre molécules. Les paramètres sont: $a_o$ = 13,08 Å; $b_o$ = 9,85 Å, $c_o$ = 6,02 Å, β = 103°22'.

Notre produit synthétique n'est pas pur; il est toujours accompagné de produits mal cristallisés présentant une ébauche de structure de réseau croisé comme le montre le tableau $II_8$. Sur le tableau $II_9$ où sont comparés les clichés R.X. de notre produit et de la brochantite, nous n'avons pas fait figurer les zônes dues aux produits mal cristallisés afin de faciliter la comparaison des produits.

Selon nos analyses chimiques le produit II renferme cinq atomes de silice pour huit atomes de cuivre conduisant à la formule $(Cu_4(SiO_4)_{5/2}H_2)$ dans laquelle on admet que les cations $H^+$ peuvent compenser l'excès de charge.

Il est pourtant plus logique de penser que la formule de notre produit est $Cu_4(H_2SiO_4)(OH)_6$, obtenue en remplaçant dans la formule $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ l'anion $SO_4^{--}$ par le groupement $SiO_4^{4-}$ de mêmes dimensions. Cette molécule présenterait deux lacunes compensées par deux $H^+$.

Un cas analogue de structure à lacunes a été signalé par I. Lauffenburger (1965) à propos d'un silicate uranifère du type boltwoodite $(NH_4)_2(UO_2\ SiO_3OH)_2$. Plusieurs tentatives d'obtention de produits mieux formés ont toutes échouées; les produits obtenus étant toujours plus ou moins impurs.

II) Conclusions:

Le cation $Cu^{++}$ présente un comportement extrêmement intéressant:

- Il peut dans un domaine de concentration assez étroit réagir avec la silice et le magnésium pour former une phyllite T.O.T. mal formée, le chrysocolle; le magnésium et le cuivre y occupent les lacunes octaédriques.

- Généralement il préfère imposer sa structure à la silice en formant des sels basiques silicatés.

# CHAPITRE III

## Interprétation chimique des résultats

A) Formation des minéraux argileux selon Siffert:

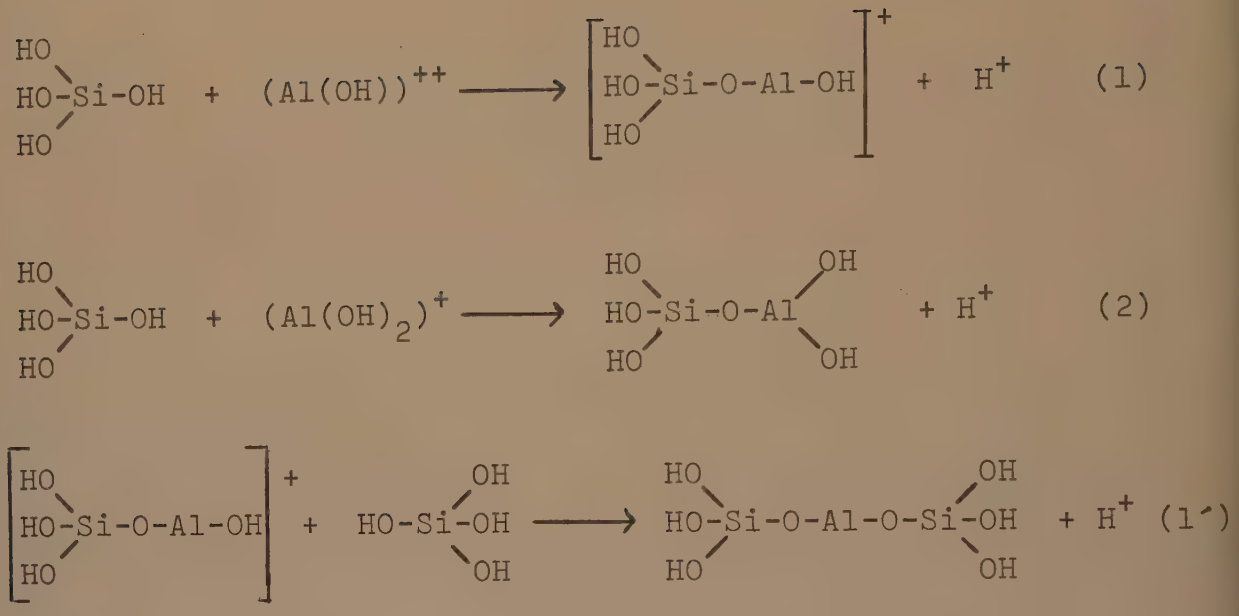
Siffert explique la formation des argiles par réaction chimique en solution. Il considère la molécule $Si(OH)_4$ comme un acide faible dont les groupements silanols $\equiv Si\text{-}OH$ réagissent avec des cations basiques. La réaction engendre des "monomères" qui peuvent se polymériser et donner naissance à des feuillets phylliteux. De la forme et des conditions de formation des "monomères" dépendra la nature du feuillet phylliteux. Le problème de la synthèse des phyllites se résume à la possibilité d'obtention de cations basiques.

1) Cas de l'aluminium

Siffert (1962) a exposé les difficultés pour créer des ions basiques d'aluminium. Il a imaginé les réactions chimiques représentées sur la figure $III_1$ pour expliquer la combinaison des ions $(Al(OH))^{2+}$ et $(Al(OH)_2)^{+}$ avec la molécule de silice (réaction 1 et 2). Selon ce schéma, la réaction (1) n'est pas terminée et le cation formé peut réagir avec une deuxième molécule $Si(OH)_4$ (réaction 1').

Suivant les conditions expérimentales, deux sortes de monomères (1') et (2) peuvent exister au sein de la solution de silice. En se polymérisant entre eux, ils forment soit un feuillet T.O. dans le cas du monomère (2) soit un feuillet T.O.T. pour le monomère (1').

Figure $III_1$

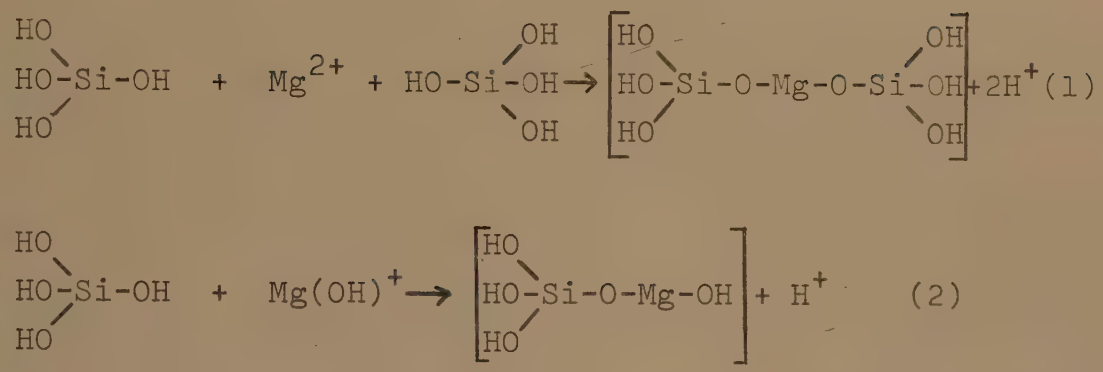


2) Cas de magnésium

Contrairement à $Al^{3+}$, $Mg^{++}$ possède un caractère basique accentué et il existe en solution jusqu'à des pH suffisamment élevés pour voir apparaître le caractère acide de $Si(OH)_4$. $Mg^{++}$ peut donc réagir directement avec les groupes silanols (Si-OH) des molécules de silice pour donner un monomère de la forme (O- Si- O- R- O- Si- O) (figure $III_2$, réaction 1).

L'ion basique $Mg(OH)^+$ donnera un monomère du type (O- Si- O- R- OH) (figure $III_2$ réaction 2). Si l'on admet que la molécule d'hydroxyde HO-Mg-OH en milieu suffisamment alcalin puisse jouer un rôle dans la constitution du feuillet, ce sont trois monomères qui pourront exister en solution et polymériser pour former soit un feuillet T.O.T. (monomère 1 et $Mg(OH)_2$) soit un feuillet T.O. (monomère 2 et $Mg(OH)_2$).

Figure III$_2$



Ce bref rappel permet de mieux comprendre le rôle fondamental joué par les ions basiques dans l'élaboration des argiles (sels basiques).

Examinons maintenant si nos résultats confirment ou infirment la théorie que nous venons d'exposer.

Dans une première partie, nous avions comparé la réactivité vis-à-vis de la silice de trois cations dont les charges étaient les mêmes et les rayons ioniques croissants. Nous avions constaté que les cations à grand rayon ionique et donnant facilement des cations basiques ($In^{3+}$ et $Ga^{3+}$) forment aisément des phyllites. Dans le chapitre II, nous avons étudié le comportement de trois cations de même charge et de rayons ioniques voisins. Contrairement à nos prévisions, ils réagissent différemment avec la silice. Essayons à présent de lever cette apparente contradiction en comparant les résultats expérimentaux entre eux.

B) Comparaison de la réactivité des ions $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$ et $In^{3+}$ vis-à-vis de la silice.

Nous avons vu que la simple alcalinisation d'une solution saturée en silice monomoléculaire contenant l'un des trois cations $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$ ou $In^{3+}$ sous forme de chlorure provoque la formation:

- d'un gel amorphe avec $Al^{3+}$
- d'une phyllite T.O.T. dont la structure est proche d'une montmorillonite avec $Ga^{3+}$.
- d'une phyllite T.O.T. de structure voisine d'un talc avec $In^{3+}$. (Nous n'examinerons pas le phénomène secondaire de cristallisation de l'hydroxyde d'indium qui gène la formation de la phyllite).

Ces trois résultats sont en accord avec la théorie proposée par Siffert: Plus le rayon ionique d'un cation est grand, plus facilement il forme des sels basiques et aussi des argiles.

Une confirmation supplémentaire apparaît lors de nos tentatives de synthèse d'argiles alumineuses. En effet une ébauche de structure bidimensionnelle de phyllite T.O. et une pyrophyllite se forment si l'on induit dans une solution riche en molécules $Si(OH)_4$ la formation, soit de cations basiques $Al(OH)^{2+}$ et $(Al(OH)_2)^{+}$, soit de particules d'hydrargillite à sites actifs. La réaction entre cations basiques et molécules de silice est encore plus évidente dans le cas de l'indium. La formation d'une phyllite à partir d'hydroxyde $In(OH)_3$ sur lequel viendrait se greffer la silice est impossible; le système cristallin de l'hydroxyde (cubique) exclut toute élaboration de feuillet phylliteux. Seule la théorie des sels basiques de Siffert permet d'expliquer la naissance d'un phyllite indinifère.

C) <u>Comparaison de la réactivité des ions $Mg^{++}$, $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$ vis-à-vis de la silice:</u>

Avec les cations $Mg^{++}$, $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$, de charge et de rayons ioniques identiques, on pouvait s'attendre à des résultats semblables. Or les expériences prouvent le contraire.

Il était logique de penser que les ions $Cu^{++}$ et $Ni^{++}$ devaient présenter vis-à-vis de la silice une réactivité analogue à celle du magnésium.

Le nickel forme, bien sûr, des phyllites mais beaucoup plus difficilement et elles sont mal cristallisées. Quant au cuivre il réagit avec la silice dans un domaine de concentration et de pH très étroit pour former du chrysocolle; il préfère imposer à la silice un autre mode de cristallisation.

Si une différence de rayon ionique ou l'hydratation ne permet pas de trouver une explication logique, la théorie du champ des ligands peut, dans une certaine mesure, en apporter une.

1) Théorie du champ des ligands (Dunitz et Orgel 1957)

Cette théorie s'applique aux seuls éléments de transition possédant des électrons dans les orbitales d. Nous étudierons seulement le cas de la première période de transition qui commence après le calcium lorsque les orbitales 3d sont occupées pour la première fois.

Les cinq orbitales d ($l=2$ avec $-l \leq m \leq +l$ et $m=0, \pm 1, \pm 2$) sont en absence de tout champ cinq fois dégénérées, c'est-à-dire que, pour une même énergie propre, il y a cinq solutions équivalentes de l'équation de Schrödinger. On ne peut les représenter qu'en admettant l'existence d'un champ très faible (évanescent) dirigé selon l'axe z. En représentant uniquement la partie harmonique sphérique c'est-à-dire le produit $\Theta\Phi$ on observe cinq orbitales dénommées $d_{z2}$, $d_{x2-y2}$, $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ (figure $III_3$).

a) Les ligands:

On appelle ligand tout ion ou molécule directement attaché à un ion métallique et que l'on considère lié à ce dernier.

Les plus courants sont des ions mono ou polyatomiques et des molécules polaires neutres ($H_2O$, $NH_3$, ...). Ces dernières présentent en général un ou plusieurs doublets électroniques libres; elles s'orientent de telle façon que l'un d'eux soit dirigé vers l'ion métallique.

Les ligands se situent aux sommets d'un polyèdre régulier: un tétraèdre si l'atome est entouré de quatre ligands et un octaèdre pour six voisins.

b) Cas d'un champ de ligands octaédrique:

Comme le montre la figure $III_4$, les cinq orbitales d ne se comportent pas de la même manière: $d_{z2}$ et $d_{x2-y2}$ ont leurs lobes dirigés en plein vers les ligands; $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ ont des lobes qui passent entre les six ligands.

On peut admettre que les électrons en $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ subissent une répulsion plus faible de la part des six voisins (ligands) négatifs que les électrons situés en $d_{z2}$ et $d_{x2-y2}$.

Le groupe des cinq orbitales subit, par conséquent, une scission en deux groupes:

- trois orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ d'énergie plus basse (momenclature $t_{2g}$ des groupes de symétrie)

- deux orbitales $d_{z2}$ et $d_{x2-y2}$ d'énergie plus élevée ($e_g$)

La différence d'énergie entre un électron en $t_{2g}$ et $e_g$ est appelée $\Delta_o$. Elle est d'autant plus grande que les ligands sont plus polarisants.

c) Cas d'un champ de ligands tétraédrique:

Si l'on place un ion d'un élément de transition au centre d'un champ de quatre ligands en position tétraédrique, les cinq orbitales d se subdivisent également en deux groupes: (figure $III_5$)

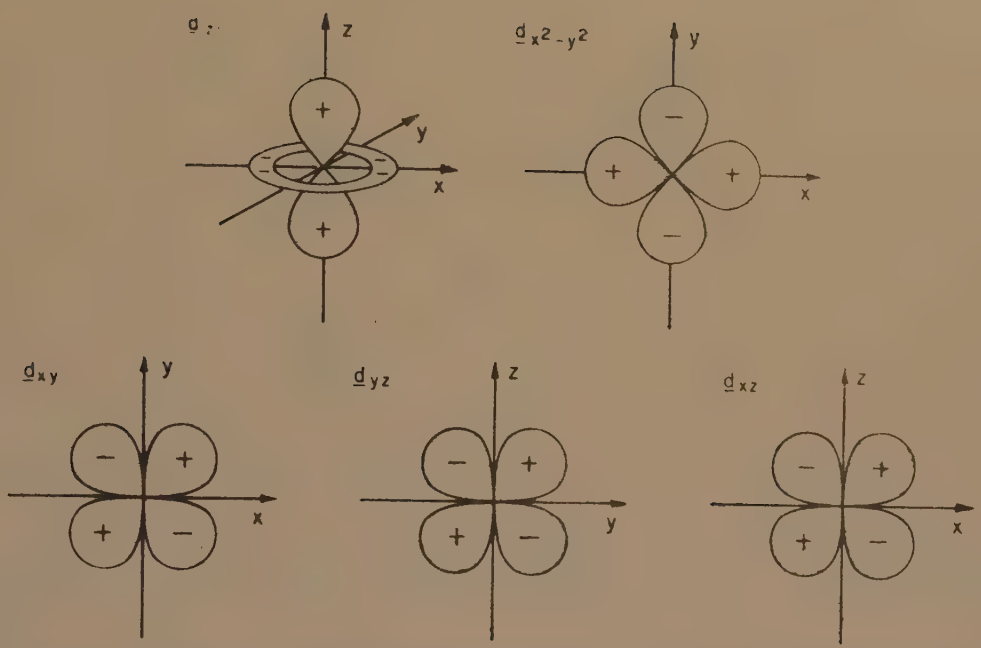



Figure III-3 : Représentation des orbitales d

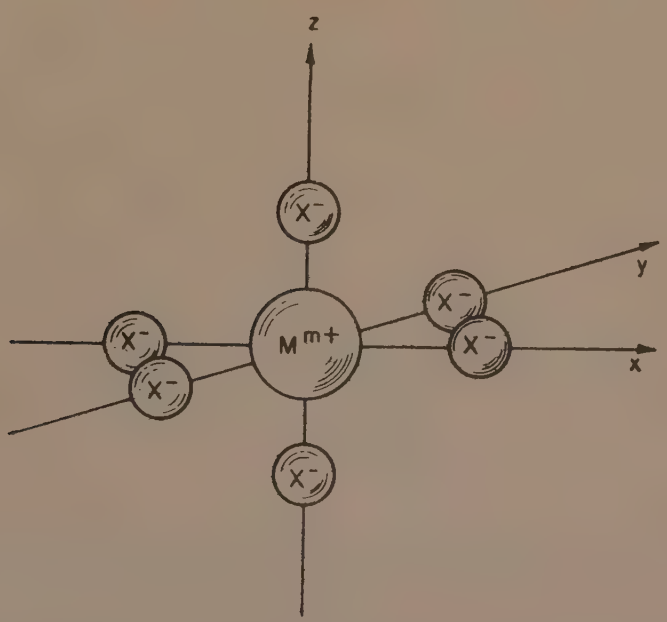



Figure III-4 : Atome placé dans un champ de ligands octaédrique

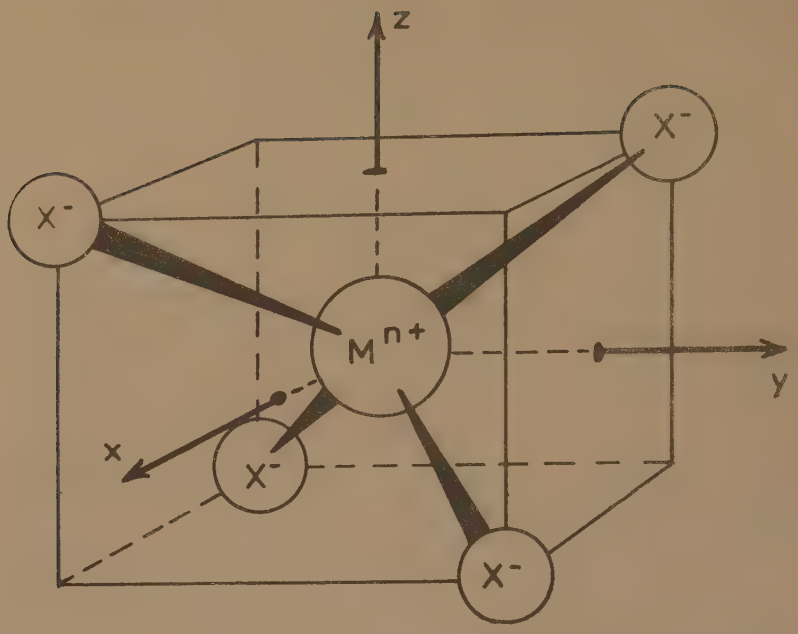



Figure III-5 : Atome placé dans un champ de ligands tétraédrique

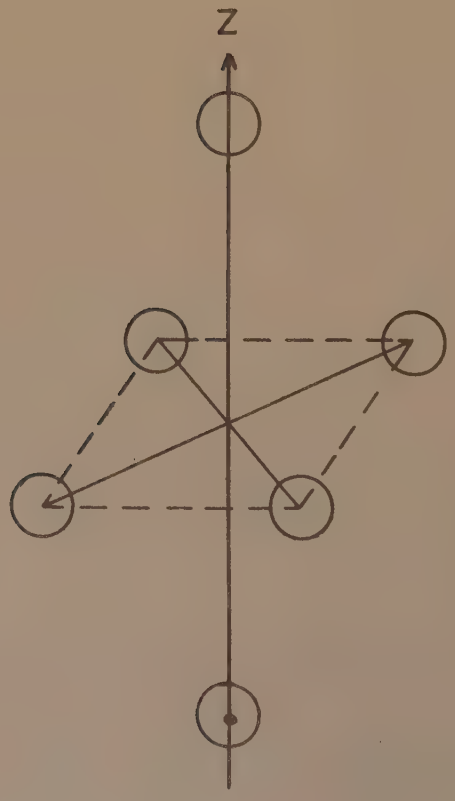



Figure III-6 : Effet Jahn-Teller dans les complexes octaédriques

- deux orbitales $d_{x2-y2}$ et $d_{z2}$ d'énergie plus faible (e) car elles ne rencontrent pas les ligands

- trois orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ d'énergie plus élevée ($t_2$), donc moins stables.

D'autres polyèdres de ligands sont possibles et on peut déterminer de la même manière la scission des orbitales. Nous n'exposerons que les deux cas précédents puisque la structure des argiles ne comporte que deux types de lacunes: tétraédriques et octaédriques.

2) Energie de stabilisation octaédrique; comportement du cation $Ni^{++}$:

On peut calculer, en faisant abstraction de toute autre forme d'énergie, quelle est l'énergie gagnée par un ion $M^{n+}$ d'un élément de transition lorsqu'il est au centre, soit d'un octaèdre, soit d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène. La différence $E_{octaèdre} - E_{tétraèdre}$, appelée énergie de stabilisation octaédrique est due à l'occupation d'un site octaédrique au lieu d'un site tétraédrique. Les valeurs que nous citerons ont été calculées pour un réseau du type spinelle donc proche de celui des phyllites.

Pour l'ion $Mg^{++}$ qui n'est pas un élément de transition, aucune énergie de stabilisation n'intervient. Il se place très facilement dans les lacunes octaédriques du feuillet phylliteux et forme de ce fait des argiles bien cristallisées.

Le cation $Ni^{2+}$ possède une énergie de stabilisation octaédrique de 20,6 Kcal/mole, son rayon ionique est voisin de celui du magnésium. Etant donné qu'aucun empêchement stérique ne peut intervenir, il devrait former encore plus facilement des argiles puisque son énergie de stabilisation octaédrique

est très élevée. L'expérience prouve le contraire; les phyllites nickélifères sont moins bien cristallisées que leurs homéotypes magnésiens. On peut expliquer ce comportement par la stabilité très forte du complexe octaédrique du nickel qui possède huit électrons d. En effet, ce cation existe déjà en solution sous forme de complexe $(Ni(H_2O)_6)^{2+}$ très stable. L'introduction de $Ni^{++}$ dans la couche octaédrique d'une phyllite ne pourra se faire qu'après la destruction de ce complexe, destruction qui demande un apport d'énergie supplémentaire.

A la température ordinaire, l'élimination des molécules d'hydratation se fait mal. Les argiles nickélifères qui prennent naissance sont donc mal cristallisées et contiennent un excès d'eau. On peut améliorer la structure des produits en fournissant une énergie d'activation supplémentaire:

- par chauffage des solutions: Un traitement hydrothermal provoque, en effet, une réorganisation des produits. De même les argiles synthétisées à une température voisine de 100°C sont nettement mieux cristallisées.

- sous forme d'énergie réticulaire: Exemple: la formation de sépiolite nickélifère par altération des péridotites. Il est du reste extrêmement significatif que dans le milieu naturel de nombreuses argiles se forment selon un processus d'altération et on peut logiquement se demander si ce n'est pas le seul véritable moyen de synthétiser des argiles à basse température.

Remarque: Une description détaillée de ces phénomènes naturels a été faite par G. Millot dans son ouvrage "La Géologie des argiles".

3) Le comportement du cation $Cu^{++}$ (Effet Jahn-Teller)

Le cation $Cu^{++}$ possède une énergie de stabilisation octaédrique de 15,2 kcal/mole mais, dans ce cas particulier, l'environnement n'est plus régulier (Effet Jahn-Teller).

L'ion $Cu^{2+}$ possède juste neuf électrons d qui, dans un complexe octaédrique régulier, doivent assumer la configuration $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Quand on inspecte de plus près la structure électronique, on s'aperçoit que les deux orbitales $e_g$ ne peuvent être occupées de la même manière:

On aura deux possibilités: $(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1$ ou $(d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2$. Si, par exemple, l'orbitale $d_{z2}$ contient le double d'électrons de l'orbitale $d_{x2-y2}$, les deux ligands le long de z seront moins fortement retenus. L'octaèdre se déforme selon l'axe z et tend vers un carré plan, appelé octaèdre quadratique. On aura deux types de liaison (figure $III_6$)

- 4 vers les sommets d'un carré plan
- 2 moins fortes vers les sommets d'un octaèdre déformé selon z.

Si, par contre, on considère la répartition inverse, c'est-à-dire deux électrons en $(d_{x2-y2})$ et un seul en $d_{z2}$, un raisonnement analogue permettrait de conclure à une distorsion exactement contraire:

- deux liaisons courtes colinéaires
- quatre liaisons longues dans un plan perpendiculaire à l'axe z.

L'examen des complexes du cuivre montre que seule la première répartition est la bonne.

La distorsion provoquée par la configuration électronique du cuivre permet d'expliquer son comportement vis-à-vis de la silice et sa faible aptitude à former des argiles. Son introduction dans les lacunes octaédriques d'une phyllite s'accompagne d'une déformation du réseau provoquant une instabilité marquée de l'édifice.

La tendance de l'ion $Cu^{++}$ à s'entourer de quatre proches voisins, associée à sa faible énergie de stabilisation octaédrique explique pourquoi il éprouve des difficultés pour se loger dans une structure bidimensionnelle de phyllite. Ainsi une simple hydrolyse (lessivage) du chrysocolle expulse le cuivre de la structure. Le cation $Cu^{++}$ préfère imposer un autre système cristallin à la silice en formant par exemple des silicates basiques du type brochantite ou buttgenbachite.

## RESUME - CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous n'aurons pas la prétention d'en tirer une conclusion définitive, résumons les résultats obtenus. Nous avons étudié:

- d'une part la réactivité des cations $Al^{3+}$ et $In^{3+}$ avec la silice. Pour l'aluminium, différentes techniques nous ont permis d'obtenir un protokaolin mal cristallisé et une pyrophyllite. Avec l'indium, nous avons synthétisé une phyllite indinifère proche d'un talc. La comparaison de nos résultats avec ceux de Siffert sur les cations $Al^{3+}$ et $Ga^{3+}$ permet de montrer que ces trois ions réagissent conformément à la théorie assimilant la formation des argiles à celle des sels basiques

- d'autre part la réactivité des cations $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$.

Une différence de comportement entre ces deux éléments et le magnésium nous est apparue. Les phyllites nickélifères obtenues sont, en effet, mal cristallisées et seul un apport d'énergie peut les faire évoluer; une phyllite cuprique a pû être synthétisée mais elle est instable et ce sont plutôt deux sels basiques silicatés qui prennent naissance. Nous avons trouvé une explication à ces comportements différents dans la théorie du champ des ligands.

Par la synthèse de phyllites alumineuses et indinifères, nous pensons avoir développé les théories de Siffert et Wey sur le mécanisme de formation des argiles, mais nous avons pu constater avec les cations $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$ que plusieurs facteurs doivent être pris en considération.

Aucune théorie ne saurait seule expliquer le comportement de tous les éléments vis-à-vis de la silice; dans chaque cas particulier une étude complète s'impose.

Nous avons tenté au cours de ce travail de ne pas rester dans le cadre étroit des raisonnements habituels et d'utiliser les théories modernes pour étudier la synthèse des argiles.

# A N N E X E

## Méthodes et techniques d'analyse des produits de synthèse

L'analyse cristallochimique de nos produits a été effectuée par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, micrographie et microdiffraction électroniques et analyse chimique. Nos résultats ont été confrontés avec ceux indiqués dans la littérature.

A) Examen des produits par des méthodes physiques:

1) Diffraction des rayons X:

On applique aux minéraux argileux la méthode mise au point par Debye-Scherrer: la méthode des poudres (Guinier 1956). On sait que les phyllites sont caractérisées par la période de translation suivant la normale aux feuillets. Cette période est en rapport avec la première raie de diffraction de la série (001). Elle varie entre 7 et 20 Å et quelquefois même au-delà de 20 Å pour les minéraux interstratifiés.

Nous avons utilisé une chambre circulaire Philips de 360 mm. de circonférence. Le rayonnement utilisé est celui de la raie $K_\alpha$ du cuivre. La substance à examiner est contenue dans des tubes de Lindemann de 0,3 mm. de diamètre. Le verre de ces tubes ne donne aucune zône de diffraction.

Les diagrammes enregistrés permettent de calculer les équidistances ($d_{hkl}$) des familles de plans réticulaires des cristaux. On peut ainsi caractériser le produit et déceler d'éventuelles substances étrangères à condition que leur concentration dans le produit soit suffisante.

2) Analyse thermique différentielle:

Le principe de l'analyse thermique différentielle consiste à mesurer au cours du chauffage les différences de température entre le produit étudié et une substance étalon ne présentant pas d'anomalies thermiques dans le domaine de température considéré (Mackenzie 1957; Smothers et Chiang 1958). Lorsqu'on chauffe une phyllite jusqu'à 1100° C, elle subit différentes transformations comme le départ de l'eau absorbée, celui des OH de la structure et une recristallisation qui se traduisent par un dégagement ou une absorption de calories. On évalue ces effets grâce à la formation de pics endothermiques ou exothermiques.

Nous avons utilisé un enregistreur graphispot pour mesurer la différence de température en fonction de la température de l'étalon (alumine calcinée).

3) Analyse thermogravimétrique:

Le principe de la méthode constitue à déterminer les variations de poids d'un échantillon lorsqu'on le chauffe lentement de 20° C à 1100° C. Appliquée à l'étude des argiles, l'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer d'une manière précise les quantités d'eau absorbée, d'eau liée à la structure. Elle met aussi en évidence certaines réactions comme la formation d'un oxyde ou la fusion.

L'appareil utilisé est une thermobalance du type A.D.A.M.E.L. qui enregistre la perte de poids en fonction de la température.

4) Micrographie et microdiffraction électroniques:

L'examen au microscope électronique permet de déterminer la forme et la grandeur des cristaux. L'étude de leur faciès sert dans certains cas à leur identification par comparaison avec ceux des minéraux connus (Magnan 1961).

L'application de la microdiffraction électronique aux argiles reste très délicate. La principale difficulté réside dans le fait que les particules ne sont jamais rigoureusement perpendiculaires au faisceau d'électrons. Les taches de diffraction observées sont généralement les projections sur le plan horizontal et non pas les taches réelles de sorte qu'elles peuvent être (hkl) ou (hko). Dans notre étude nous avons utilisé cette technique uniquement pour déterminer le paramètre selon l'axe des fibres (chapitre $II_B$).

Les produits ont été observés avec le microscope électronique J.E.M.7 de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse et nous remercions Monsieur le Professeur J.B.Donnet de l'avoir mis aimablement à notre disposition. Les conditions d'observation sont les suivantes:

- tension 80 KW
- diaphragme du condenseur: 200 µ
- diaphragme de l'objectif: 30 µ

B) Analyse des solutions - Dosages chimiques:

a) Attaque alcaline et dosage de la silice:

Le silicate insoluble est mis en solution par une fusion alcaline à la soude (Riley 1958) et la silice dosée par colorimétrie du complexe α-silicomolybdique jaune (Strickeland 1952, Charlot 1961).

Mode opératoire:

Attaquer 25 à 150 mg de silicate (contenant de 100% à 15 % $SiO_2$) par 2,5 g de soude en pastilles dans un creuset en nickel couvert et chauffé à 850 °C pendant dix minutes. Reprendre par de l'eau et 20 ml E.D.T.A. 0,05 M et verser dans un récipient en polyéthylène taré. Amener le volume à 250 ml avec de l'eau distillée, la solution devant être environ N/4 en NaOH.

Pour préparer la solution à colorimétrer, ajouter, suivant l'ordre indiqué, dans un ballon jaugé de 50 cm3 les solutions suivantes:

- 10 cm3 de solution tampon chloracétique
- 25 cm3 de solution à doser
- 10 cm3 de réactif molybdique
- compléter à 50 cm3 avec de l'eau distillée.

Préparer parallèlement un blanc et un étalon ($100\gamma SiO_2/cm^3$) chauffer les ballons jaugés au bain-marie bouillant pendant 10 à 12 minutes, refroidir à 20° C et effectuer la colorimétrie.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Jobin-Yvon avec lampe à filament de tungstène et cellule à l'antimoine (longueur d'onde: 420 mμ).

b) Dosage du magnésium:

Nous avons choisi le dosage volumétrique du magnésium par l'éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A.) dont le sel de sodium forme un complexe stable avec le magnésium à pH=10. (Charlot 1961).

Mode opératoire:

A 20 ml de solution à doser, ajouter 5 ml de tampon ammoniacal et 8 à 10 gouttes de Noir Eriochrome T. La réaction de complexion est suivie à l'aide d'un "Titromatic Quéré". Le faisceau lumineux traverse successivement un filtre convenablement choisi (rouge dans ce cas particulier), la solution et tombe sur une cellule. L'appareil se comporte comme un pont de Wheatstone qui s'équilibre automatiquement. Les solutions d'E.D.T.A. sont injectées à l'aide d'une seringue calibrée solidaire du chariot enrégistreur. Au moment du virage se produit une différence de potentiel notable qui se traduit par un saut sur la courbe.

Cette technique permet d'éliminer les erreurs dues à l'estimation du virage par l'opérateur; signalons qu'en présence des ions $Ni^{2+}$ et $Cu^{2+}$ on utilise le cyanure de potassium pour les complexer.

c) Dosage du nickel:

Nous avons opéré par colorimétrie du complexe rouge vineux que donne $Ni^{++}$ en présence de diméthylglyoxime et d'un oxydant en milieu ammoniacal (Charlot 1961).

Mode opératoire:

Dans un ballon jaugé de 100 cm3, ajouter 10 cm3 de solution neutre à doser contenant moins de 150 γ de nickel, puis de l'eau de brome jusqu'à la teinte jaune. Après 10 minutes ajouter de l'ammoniaque (4N) goutte à goutte jusqu'à décoloration du brome, puis un excès de 10 cm3 et enfin 10 cm3 d'une solution de D.M.G. à 1 % dans l'alcool. Compléter à 100 cm3 avec de l'eau distillée et attendre environ 15 minutes.

La colorimétrie s'effectue sur le spectrophotomètre Jobin-Yvon (longueur d'onde de 465 mμ).

d) Dosage de cuivre:

La méthode utilisée est la colorimétrie du dithizonate de cuivre, rouge violet, après extraction par le tétrachlorure de carbone (Charlot 1961).

Mode opératoire:

Prendre 20 ml de solution contenant 5 à 10 microgrammes de cuivre. Amener la solution à pH2 à 3 puis ajouter 20 cm3 d'une solution de dithizone (6,5 mg par litre de tétrachlorure). Agiter énergiquement pendant 3 minutes et effectuer la colorimétrie à 510 mμ.

Remarque: Pour une extraction quantitative du complexe, il faut fixer le pH d'une manière très rigoureuse.

e) Dosage de l'indium:

Dosage volumétrique par l'E.D.T.A. en milieu ammoniacal en présence de tartrate et de cyanure de potassium (Charlot 1961). L'indicateur est le noir ériochrome T.

Mode opératoire:

A 50 cm3 de solution, ajouter 10 cm3 d'une solution de tartrate double de potassium et de sodium (5o g par litre), du cyanure de potassium solide, 10 cm3 de tampon ammoniacal, du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'indicateur fraîchement préparé. Porter au voisinage de l'ébullition et titrer avec la solution de E.D.T.A. jusqu'à virage du rouge au bleu. Au point équivalent, porter la solution à l'ébullition, l'indicateur doit rester bleu pendant 30 secondes.

## BIBLIOGRAPHIE


- Bartholomé P. — C.R. Acad.Sci.1965, 260, 5307

- Baverey M. & Bastich G. — C.R. Acad.Sci.1965, 260, 3939

- Besson M. Caillère S.& Hénin S. — Bull.gr.fr.des argiles XVIII 3

- Barthomeuf D. Perrin & Trambouze Y. — Bull.soc.Chim. 1966, 168, 605

- Bragg L. — The cristalline State.A General survey. G Bell and Sons Ltd. London vol. 1 (1949)

- Brindley G.W. — X.ray identification and cristal structures of clay minerals. The mineralogical society,London (1951)

- Brindley G.W. & de Kimpe C. — Nature 1961, 159, 254

- Brown G. — The X.ray identification and cristal structures of clay minerals. The mineralogical society (clay minerals group) London (1961)

- Caillère S. — C.R. Acad.Sci. 1933, 196, 416

- Caillère S. & Hénin S. — Minéralogie des argiles Masson & Cie (1963)

- Caillère S. & Hénin S. — C.R. Acad.Sci. 1948, 226, 580

- Caillère S & Hénin S. & Esquevin J. — Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 1953, 76, 300

- Caillère S. Hénin S. & Esquevin J. — R.C. Acad.Sci.1953, 237, 1724

- Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. — R.C. Acad.Sci.1954, 239, 1535

- Caillère S., Hénén S. & Esquevin J. — R.C. Acad.Sci. 1955, 241, 81o

- Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. — Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 1956, 79, 408

- Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. — Bull.gr.Fr. des argiles 1956, 12, 21

- Caillère S., Hénin S. & Esquevin J. — Bull.Gr.Fr. des argiles 1957, 9, 67

- Caillère S. & Hénin S. — Genèse et synthèse des argiles Coll.int.du C.N.R.S. Edit.du CNRS (1961)

- Caillère S. Estéoule J. & Hénin S. — C.R. Acad.Sci. 1962, 254, 2380

- Caillère S., Hénin S. & Estéoule J. — Clay min.Bull. 1963, 5, 265

- Charlot G. — Les méthodes de la chimie analyti Masson & Cie, Editeurs, Paris (19

- Chuckhrov F. & Anasov F. — Mineral.obshchestva 1950, 79, 127

- Correns C.W. — Die Entstehung der Gesteine. In Barth, Correns und Escola; Springer Berlin (1939)

- Darmois J. — Phys.et radium vol.2 (1941)

- Dekeyser W. & Gillis E. — Coll.inter.du C.N.R.S.Nr.1o5,Pari Edit.du C.N.R.S. (1961)

- De Kimpe C. & Gastuche M.C. — Synthesis of clay minerals at ord nary temperature and pressure. 7t intern.congress of soil Science, Madison Wisc.U.S.A. (1960)

- Dunitz J.D. & Orgel J.E. — Advances in Inorganic Chemistry a Radiochemistry t2 1960

- Dunitz J.D. & Orgel J.E. — J.Phys.Chem.Solids 1957, 3, 318

- Dunitz J.D. & Orgel J.E. — Nature, 1957, 179, 142

- Estéoule J. — Thèse Univ.Rennes (1965)

- Ewell R.H. & Insley H. — J.Research. natl.Bur.Standards 1935, 15, 173

- Faust G. — Am.Min. 1966, 51, 279

- Feitknecht W. & Oswald H.R. — Helv.Chim.Acta 1961, 44, 847

- Feitknecht W. & Oswald H.R. — Helv.Chim.Acta 1964, 47, 272

- Feitknecht W. & Berger — Helv.Chim.Acta 1942, 25, 1543

- Gastuche M.C. Fripiat J.J. & de Kimpe C. — Coll.du C.N.R.S. Nr.105, Paris

- Gastuche M.C. & Herbillon A. — C.R.Acad.Sci.1962, 254, 1105

- Grim R.E. — Clay mineralogy.Mc graw Hill book compagny. Inc.New-York, Toronto, London (1953)

- Guinier A. — Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod Paris (1956)

- Hénin S. & Caillère S. — C.R.Acad.Sci. 1947, 224, 1439

- Hénin S. & Robichet O. — C.R. Acad.Sci. 1953, 236, 517

- Hénin S. & Robichet O. — Gr.Fr.des argiles 1953, 5

- Hénin S. — Actes et C.R. Ve cong.Int.Sci. 1954, 2, 505

- Hénin S. — C.R. Acad.Sci. 1957, 224, 225

- Hsu P.H. et Bates T. — Min.Mag. 1964, 33, 749

- Lacroix A. — Minéralogie de la France et de ses colonies Paris 1893, I, 458

- Lacroix S. — Ann.Chim. 1949, 4, 5

- Lafforgue J. — Thèse Univ.Strasbourg (1965)

- Macewan D.M.C. — Mineralogical society (clay Mineral group) London (1957)

- Magnan — Traité de microscopie électroniqu Hermann Paris (1961)

- Mattson S. — Soil.Science 1932, 34, 209

- Mauguin Ch. — Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 1928, 51, 285

- Mauguin Ch. — Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 1930, 53, 279

- Millot G. — Thèse, Nancy, Géol.Appl.prospec Min. (1949)

- Millot G. — Géologie des argiles. Masson & Ci (1964)

- Noll W. — Chem.Erde 1930, 10, 129

- Noll W. — Nachtr.Ges.Wiss. 1932, 20, 122

- Noll W. — Neues Jahrb.Min.Geol.Beilage 1935, 70, 65

- Noll W. — Min.petr.Mitt 1936, 48, 210

- Norton F.H. — Am.Min. 1939, 24, 1

- Norton F.H. — Am.Min. 1941, 26, 1

- Orcel J. — Bull.Soc.Fr.Min.Crist.1927 50, 75

- Pauling L. — Proc.Nat.Acad.Sci. 1930, 16, 123

- Pauling L. — Proc.Nat.Acad.Sci. 1930, 16, 578

- Pedro G. — C.R.Acad.Sci. 1960, 250, 1697

- Pedro G. — C.R.Acad.Sci. 1960, 250, 2035

- Pedro G. — Coll.Int.du C.N.R.S. Nr.105 Paris (1961)

- Riley J.P. — Anal.Chim.Acta 1958, 19, 413

- Roy R. — Clays and clays minerals. 2th Nat.conf. Colombia, Missouri (1953)

- Sedletsky I.D. — C.R.Acad.Sci.URSS. 1937, 17, 375

- Siffert B. & Wey R. — C.R.Acad.Sci. 1961, 253, 142

- Siffert B. & Wey R. — C.R.Acad.Sci. 1962, 254, 1460

- Siffert B. — Thèse, Mém.Serv.carte géo.Als. Lorr.Nr. 21 (1962)

- Siffert B. & Wolff A. — 92ème cong.soc.sav. Strasbourg (1967)

- Smothers B. & Chiang Y. — Differential thermal analysis. Theorie and practice. Chimical Publishing Co, Inc., New-York (1958)

- Strese H. & Hofmann U. — Z.anorg.allg.chem. 1941, 247, 65

- Tarte P. — C.R.Acad.Sci. 1964, 258, 592

- Tchoubar C. — Thèse. Masson & Cie Paris (1965)

- Walter-Levy L. & Breuil H. — C.R.Acad.Sci.1957, 244, 2510

- Walter-Levy & Breuil H. — C.R.Acad.Sci.1963, 256, 1286

- Walter-Levy & Breuil H. — C.R.Acad.Sci. 1965, 260, 566

- Wyckoff R.W.G. — Crystal structures. Interscience publishers (1963)

TABLE DES MATIERES

Introduction:

I - Classification des argiles ..... 1

II - La synthèse des argiles ..... ..... 3

III - Plan de travail ..... 7

Chapitre I - Comparaison de la réactivité des cations $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ vis-à-vis de la silice

A - Interaction $SiO_2$ - $Al_2O_3$ ..... 8

1) Formation de cations basiques de l'aluminium à partir de polymères hydroxyalumineux 10

2) Synthèse de sels basiques selon L.Walter-Lévy et H.Breuil ..... 17

B - Interaction $SiO_2$ - $In_2O_3$ ..... 21

C - Conclusion ..... 25

Chapitre II - Comparaison de la réactivité des cations $Mg^{++}$, $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$ vis-à-vis de la silice ..... 29

A - Interaction $SiO_2$ - NiO - MgO ..... 29

I) Expériences à température ordinaire ..... 30

II) Expériences à température voisine de 100°C ..... 41

III) Conclusion ..... 44

B - Interaction $SiO_2$ - CuO - MgO ..... 44

I) Partie expérimentale ..... 45

II) Conclusion ..... 57

Chapitre III - Interprétation chimique des résultats.. 59

A - Formation des minéraux argileux selon Siffert ..... 59

B - Comparaison de la réactivité des ions $Al^{3+}$, $Ga^{3+}$ et $In^{3+}$ vis-à-vis de la silice ..... 61

C - Comparaison de la réactivité des ions $Mg^{++}$ $Ni^{++}$ et $Cu^{++}$ vis-à-vis de la silice ..... 62

1) Théorie du champ des ligands ..... 63

2) Energie de stabilisation octaédrique. Comportement du cation $Ni^{++}$ ..... 65

3) Le comportement du cation $Cu^{++}$ (Effet Jahn-Teller) ..... 67

Résumé - Conclusion ..... 69

Annexe - Méthodes et techniques d'analyse des produits de synthèse ..... 71

A - Examen des produits par des méthodes physiques ..... 71

B - Analyse des solutions - Dosages chimiques ... 75

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Progrès récents dans la spectrophotométrie de flamme".

Strasbourg, le 18 mai 1967
Le Président du Jury,

signé : R. WEY

VU,
Strasbourg, le 19 Mai 1967
P. LE DOYEN,
l'Assesseur

signé : J. FRENKEL

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 23 mai 1967

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

signé : M. BAYEN